



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**OPTIMALIZACE ORGANICKÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ**

OPTIMIZATION OF ORGANIC SOLAR CELLS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Matouš Kratochvíl**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.**

**BRNO 2017**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1011/2016  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Matouš Kratochvíl**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název diplomové práce:

Optimalizace organických solárních článků

### Zadání diplomové práce:

Práce je zaměřena na charakterizaci vlastností organických solárních článků a jejich optimalizaci. V průběhu práce budou ve formě tenkovrstvých systémů připraveny organické solární články a studován vliv struktury solárního článku na jeho fotovoltaickou účinnost. Pozornost bude věnována rovněž vlivu technologie přípravy článků a vrstev na jeho výsledné parametry. Cílem práce je nalézt optimalizovanou strukturu organického článku vhodnou pro konkrétní aplikace v praxi.

Postup řešení:

1. Provedte rešerši na téma organické solární články, zaměřte se na články a moduly vhodné pro průmyslové aplikace a vztah mezi jejich strukturou a výslednými parametry.
2. Připravte vybrané struktury organických solárních článků.
3. Charakterizujte základní optické, elektrické a další vlastnosti připravených článků s ohledem na jejich velikost, strukturu a technologii přípravy.
4. Získané výsledky vyhodnoťte z hlediska možnosti uplatnění studovaných materiálů a použitého technologického postupu v organické fotovoltice.

### Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Matouš Kratochvíl  
student(ka)

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu velkoplošných organických solárních článků technikami kompatibilními s velkoobjemovou produkcí. Teoretickou část tvoří rešerše shrnující základní teoretické podklady fungování organických solárních článků a současný stav zkoumání přesunu od laboratorní k velkoobjemové výrobě. Experimentální část práce se zabývá optimalizací metod přípravy vrstev struktury solárních článků, které je možné převést do průmyslového měřítko.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis focuses on the preparation of large-scale organic solar cells using techniques compatible with large volume production. The theoretical part consists of research summarizing the basic theoretical background of the function of organic solar cells and the current state of investigation of the shift from laboratory to large-scale production. The experimental part deals with the optimization of methods of preparation of layers of structure of solar cells, which can be converted into industrial scale.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fotovoltaika, organické solární články, velkoplošné články, tiskové techniky

## **KEYWORDS**

Photovoltaics, organic solar cells, large-area cells, printing techniques

KRATOCHVÍL, M. *Optimalizace organických solárních článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 49 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

*Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé práce prof. Ing. Martinu Weiterovi, Ph.D. za jeho ochotu, poskytnuté rady a pomoc s korekcí práce.*

*Také bych chtěl poděkovat Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D. za vedení při experimentální části práce, vysvětlení všeho potřebného a zodpovězení všech otázek.*

*Dále můj dík patří Fakultě Chemické VUT v Brně a ústavu fyzikální a spotřební chemie za poskytnutí materiálů pro experimentální část této práce, zapůjčení laboratorních pomůcek a měřících přístrojů.*

# OBSAH

OBSAH	6
1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Historie organických solárních článků	8
2.2 Struktura organických solárních článků	8
2.3 Fotogenerace proudu v organických solárních člancích	12
2.4 Tiskové metody přípravy organických solárních článků	15
2.5 Porovnání laboratorních a velkoobjemově vyráběných OSC	17
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1 Cíle práce	20
3.2 Použité materiály	20
3.3 Příprava tenkých vrstev a solárních článků	22
3.4 Charakterizace připravených vrstev	25
3.5 Měření elektrických charakteristik článku	27
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	29
4.1 Příprava a měření referenčního článku	29
4.2 Optimalizace sítotisku PEDOT:PSS pro transparentní elektrodu	31
4.3 Optimalizace inkoustového tisku PEDOT:PSS pro HTL	36
4.4 Testování materiálu pro elektronově transportní vrstvu	37
4.5 Příprava a měření velkoplošného tištěného článku	38
5 ZÁVĚR	42
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	44
7 LITERATURA	45

# 1 ÚVOD

Tato diplomová práce je cílena na organickou elektroniku a fotoniku, konkrétně na přípravu organických solárních článků. Organická elektronika je rapidně se rozvíjející odvětví vědy, u něž je stále větší snaha o převod do průmyslového využití. Zabývá se použitím organických materiálů v elektronických aplikacích, kde tradičně dominují kovy a jiné anorganické látky. Organické látky s polovodičovými vlastnostmi mohou najít uplatnění při přípravě světlo emitujících prvků, solárních článků nebo tranzistorů. Výhodou organických elektronických součástek je možnost jejich přípravy nanášením z roztoku, což umožňuje levnou a rychlou velkoplošnou produkci pomocí tiskových technik. Další předností je velká variabilita, kterou součástkám poskytují použité materiály, ať už jde o možnost přípravy flexibilních zařízení, možnost do určité míry zvolit barvu použitých vrstev nebo možnost připravit zařízení v téměř jakémkoli tvaru, například jako logo zákazníka. Fakt, že jsou organické elektronické součástky ze své podstaty tenkovrstvé plošné struktury a je možné je připravit tiskovými technikami, velmi napomáhá snadnému spojování jednotlivých prvků do složitějších zařízení. Například lze dosáhnout levné a rychlé produkce jednoduché lampy díky spojení solárního článku, baterie a světlo emitující diody.

Tato práce se zaměřuje na přípravu organických solárních článků z dobře prostudovaných materiálů s použitím technik kompatibilních s průmyslovou výrobou. Cílem práce je optimalizovat výrobní postupy solárního článku takovými technikami, které lze využít pro velkoobjemovou produkci.

Problémy, které přináší přechod od standardních laboratorních metod a postupů k metodám umožňujícím přípravu velkoplošných zařízení, zahrnují výběr vhodných materiálů a jejich charakterizaci. V případě této práce byly materiály vybrány na základě předchozího výzkumu a není jim tedy věnována příliš velká pozornost. Dalšími problémy jsou příprava a optimalizace suspenzí a roztoků pro tisk jednotlivých vrstev, stejně jako optimalizace samotného tisku. Připravené vrstvy je také potřeba charakterizovat. Nové problémy pak vyvstávají při depozici více vrstev při přípravě finálních zařízení. Mezi vrstvami může docházet k ovlivňování, depozice nové vrstvy na vrstvu přecházející také často přináší komplikace v oblasti smáčení a kvality tisku. Nutná je také charakterizace připravených zařízení, zejména z hlediska jejich účinnosti, případně stability a odolnosti.

Úvodní část práce je literární rešerší zahrnující stručnou historii organické elektroniky a popis struktury a principu fungování organických solárních článků. Součástí rešerše je také popis základních tiskových technik použitelných pro přípravu organických fotovoltaických zařízení a jejich dokumentované využití v této oblasti. Je zde také porovnána příprava organických solárních článků na laboratorní úrovni s přípravou velkoobjemovou, případně na ni převeditelnou. Toto porovnání je doloženo publikovanými experimenty. Experimentální část práce se zabývá samotnou přípravou tisknutelných flexibilních struktur. Vychází z ověřené referenční struktury připravené tradičními laboratorními postupy a snaží se tuto strukturu připravit postupy, které lze převést do velkoobjemové výroby. Jsou zde popsány použité metody a jejich optimalizace a diskutovány výsledky dílčích experimentů. Nakonec je charakterizována a diskutována finální připravená struktura, která je krokem k převedení výroby z laboratorních do průmyslových podmínek.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Historie organických solárních článků

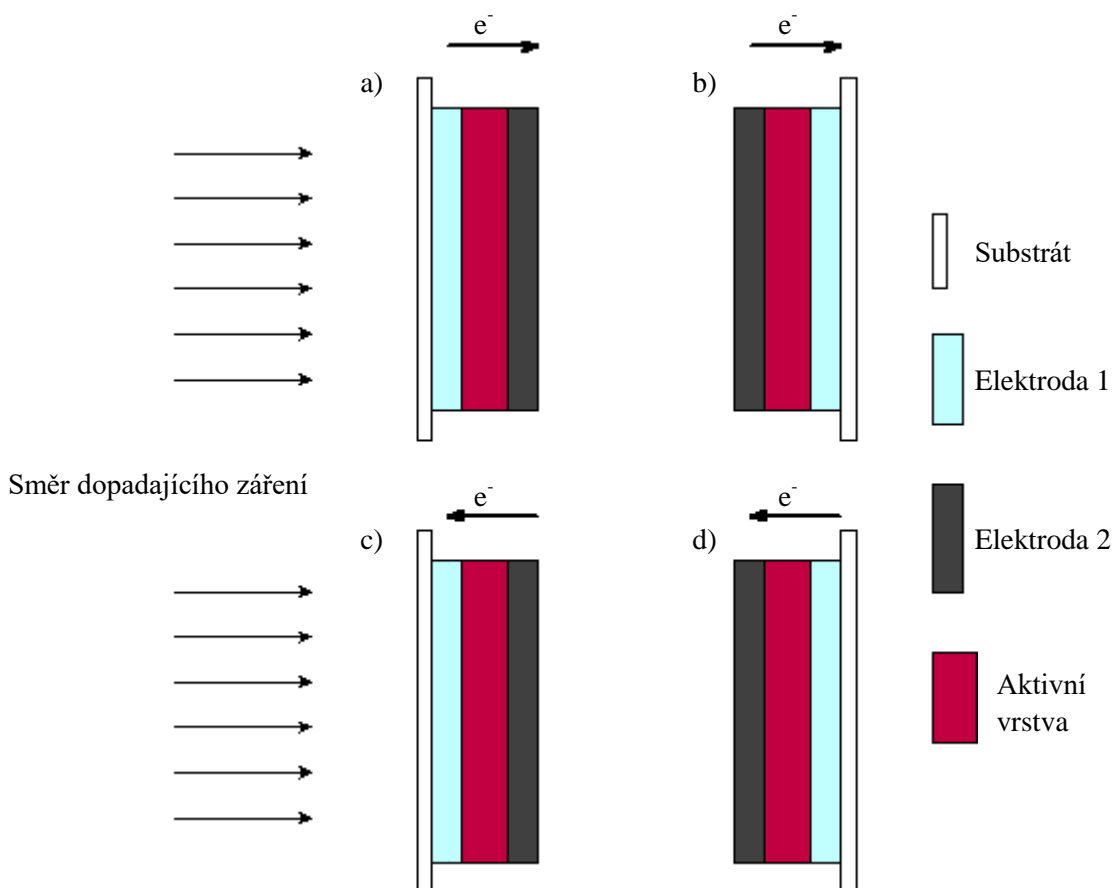
Začátkem 60. let minulého století byly objeveny polovodičové vlastnosti a pozorován fotovoltaiický efekt u obvyklých organických barviv, jako je methylenová modř [1]. Fotovoltaiický efekt byl pozorován také u důležitých biologických molekul (chlorofyly, karoteny apod.[2]). To položilo základy výzkumu použití organických molekul při přeměně sluneční energie na energii elektrickou. V roce 1976 Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid a Hideki Shirakawa objevili a popsali vodivé vlastnosti polyacetyleny, za což v roce 2000 obdrželi Nobelovou cenou za chemii. Tento objev vedl k obrovskému rozvoji organické elektroniky. Konjugované polymery se, jako aktivní materiál, dostaly do popředí zájmu výzkumníků zabývajících se organickou fotovoltaiikou. Na počátku 80. let již byly připraveny první fotovoltaiické články s aktivní vrstvou tvořenou polymerním filmem (například filmem polyacetyleny [3]). Jednoduché solární články založené pouze na polymerech nebo barvivech však mají pouze omezené schopnosti přeměny energie většinou s účinností menší než 0,5 %. V roce 1986 přišel Ching W. Tang s přelomovou koncepcí. V jednom solárním článku použil dvě vrstvy aktivních materiálů, z nichž jedna sloužila jako donor a druhá jako akceptor elektronů. Tím zvýšil účinnost přeměny energie až na 1 % [4]. Tento koncept nazývaný heteropřechod se pak stal nejstudovanějším v organické fotovoltaiice. V roce 1994 byl připraven první polymerní solární článek s objemovým heteropřechodem, v němž byly donorní a akceptorní materiál smíšeny a nanášeny společně z jednoho roztoku a tvořily jednu vrstvu [5]. Další pokroky v oblasti organické fotovoltaiiky pokračují s vývojem nových materiálů, přidáváním pomocných vrstev pro lepší transport náboje a snahou o kontrolu morfologie aktivní vrstvy. Díky zlepšování účinnosti přeměny energie spolu se zvyšováním životnosti je pravděpodobné, že organické solární články budou v budoucnosti hrát stále větší roli [2], [4], [6].

### 2.2 Struktura organických solárních článků

Základní funkční struktura organických solárních článků (OSC) je tvořena aktivní vrstvou umístěnou mezi dvěma elektrodami, z nichž alespoň jedna je transparentní. *Obr. 1* ukazuje možná uspořádání takového nejjednoduššího článku. Jsou zde uvedena dvě základní rozdělení, na články se standardní/inverzní architekturou, a na články s předním/zadním osvitem. S články se zadním osvitem se ve výzkumné praxi setkáváme jen výjimečně. Struktury a) a c) vyžadují transparentní substrát a elektrodu 1, struktury b) a d) pouze transparentní elektrodu 2. Tradičně byly články připravovány na transparentním substrátu s transparentní anodou ze směsného oxidu india a cínu  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  (ITO), funkci katody pak obvykle zastával kov s nízkou výstupní prací (hliník, vápník). Určení standardní architektury a přední strany článku (tu tvoří substrát, na nějž byly následně deponovány další vrstvy) je tedy dáno historicky [12].

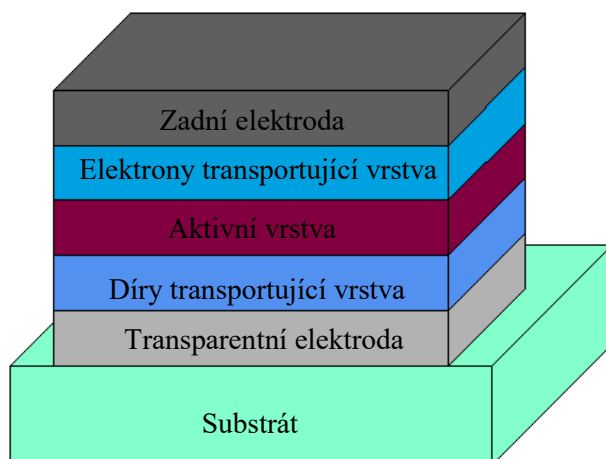
Nejčastěji využívanou strukturou je článek s transparentní elektrodou deponovanou na průhledném substrátu a reflexní kovovou zadní elektrodou (například hliníkovou), která odráží světlo prošlé aktivní vrstvou a zvyšuje tak účinnost absorpce záření [9].





Obr. 1 Možná funkční uspořádání OSC: a) normální uspořádání s předním osvětlením, b) normální uspořádání se zadním osvětlením, c) inverzní uspořádání s předním osvětlením, d) inverzní uspořádání se zadním osvětlením. Šipky nad schémata článků naznačují směr proudění elektronů.

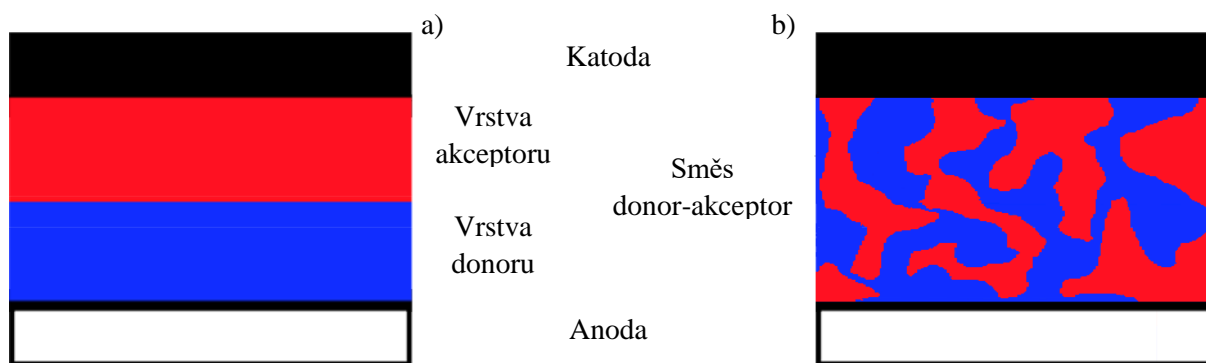
Pro zvýšení účinnosti transportu náboje jsou často rozhraní elektrody a aktivní vrstvy upravena přidáním takzvané transportní mezivrstvy, jejich úlohou je přenášet jeden druh náboje (elektrony/díry) a blokovat druhý [9]. Schéma organického solárního článku s transportními mezivrstvami, normální architekturou s předním osvětlením ukazuje Obr. 2.



Obr. 2 Schematické zobrazení OSC s transportními mezivrstvami.

## 2.2.1 Aktivní vrstva

Nejdůležitější částí organického solárního článku je aktivní vrstva, její stavba zásadně ovlivňuje generaci náboje a jeho transport v článku, a tím přímo i celkovou účinnost solárního článku. První OSC využívající heteropřechodu, tj. rozhraní donor/akceptor, kde dochází k rozdělení nosičů náboje, měly zvlášť deponovanou vrstvu donoru a akceptoru. Postupující výzkum materiálů umožnil deponovat směs donoru a akceptoru z jednoho roztoku a vytvořit jednu vrstvu s promíchanými doménami [9]. Rozdíl těchto dvou přístupů názorně ukazuje Obr. 3.



Obr. 3 Rozdíl mezi článkem a) s dvojrivrstvou (planar heterojunction) a b) s objemovým heteropřechodem (bulk heterojunction).

### 2.2.1.1 Materiály aktivní vrstvy

#### Donory elektronů

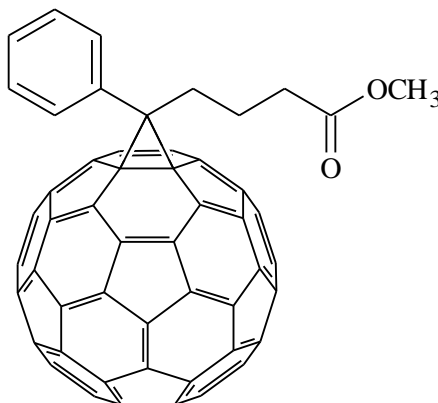
Požadované vlastnosti donorních materiálů jsou například absorpce širokého rozmezí vlnových délek a vysoká děrová pohyblivost [13]. Ve výzkumu je užíváno obrovské množství různých elektronových donorů, zkoumány jsou jak polymerní, tak nízkomolekulární materiály. Jedná se vždy o materiály se sítí konjugovaných  $\pi$ -vazeb.

Jedním z nejstudovanějších polymerních materiálů jsou polythiofeny – opakující se jednotky thiofenu, na něž jsou přidávány různé vedlejší řetězce za účelem modifikace jejich vlastností (zejména rozpustnosti), často používaným polythiofenem je P3HT (Poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)) (Obr. 4 a)). Nevýhodou P3HT je poměrně vysoká HOMO hladina, což snižuje napětí, které je článek schopen generovat, a tím i jeho účinnost [14].

V současnosti patří mezi nejúspěšnější donorní materiály D-A (donor-akceptorní) kopolymery s nízkým zakázaným pásem. Díky značnému množství připraveným materiálům, vykazujícím v solárních článcích účinnost přeměny energie přes 10 %, byl D-A charakter ustanoven jako jeden z klíčových požadavků na donorní materiál pro organickou fotovoltaiiku [13]. Společnou vlastností D-A kopolymerů je struktura, v níž se střídají skupiny bohaté na elektrony (donorní) se skupinami elektronově deficientními (akceptorními). To přispívá ke snížení zakázaného pásu kopolymeru díky zploštění struktury a usnadnění delokalizace  $\pi$ -elektronů okolo konjugovaného centrálního řetězce [15]. Mezi současně zkoumané slibné skupiny těchto polymerních donorů patří kopolymery polykarbazolu, karbazol zde vystupuje jako donorní jednotka, jako akceptor je použit benzotihadiazol, zástupcem této skupiny je materiál PCDTBT (poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]) (Obr. 4 b)) [14]. Tento materiál byl například použit při přípravě velkoplošných ( $> 35 \text{ cm}^2$ ) organických solárních modulů s účinností přesahující 3 % [16].



V současnosti slouží deriváty fullerenu  $C_{60}$  nebo  $C_{70}$  jako akceptory ve většině OSC s nejlepšími účinnostmi. Mezi nimi jsou nejpoužívanější deriváty PC<sub>60</sub>BM, často označovaného jen PCBM ([6,6]-fenyl- $C_{61}$ -methylester kyseliny máselné), jehož strukturu ukazuje *Obr. 5*, případně PC<sub>70</sub>BM. Mezi výhodné vlastnosti fullerenu patří kompatibilita se širokým spektrem polymerních i nízkomolekulárních donorů, vysoká afinita k elektronům, dobrá elektronová mobilita a schopnost tvořit v objemovém heteropřechodu na nano úrovni domény usnadňující separaci náboje. Mají však také nevýhody jako vysokou cenu, nízkou absorpci v oblasti viditelného světla, náchylnost k chemickým reakcím s donory a problémy s dlouhodobým udržení morfologie [13].



*Obr. 5 Struktura PCBM*

Proto jsou intenzivně hledány alternativní akceptory. Například jsou zkoumány možnosti využití polymerních akceptorů. Jejich výhodou je silnější absorpce ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra. Slibné výsledky byly dosaženy například s kopolymerem naftalenu a diimid-selenofenu. Zatím však články s fullereny jako akceptory dosahují výrazně vyšších účinností [14]. Další slibným polymerním akceptorem by mohly být diketopyrrolopyrrolové polymery, s nimiž v [17] dosáhli až 4% účinnosti přeměny energie.

Hlavním účelem vrstev deponovaných mezi elektrodou aktivní vrstvou je usnadňovat transport náboje, a to úpravou výstupní práce, kdy tvoří energetický mezistupeň mezi polovodičem a elektrodou, nebo svou schopností dobře transportovat daný druh náboje (elektron nebo díra). Jejich další funkcí bývá vyrovnaní drsného povrchu filmů a zabránění zkratům [14] a ochrana aktivní vrstvy před degradací způsobenou interakcí s elektrodou [9].

Nejpoužívanějším materiálem pro díry transportující vrstvy při studiu organických článků je poly(3,4-etylendioxythiofen)-poly(styrensulfonát) (PEDOT:PSS). Je používán kvůli své výstupní práci (okolo 5 eV), která se blíží výstupní práci ITO elektrody (okolo 4,8 eV), jež je nejčastější anodou

ve článcích s normální architekturou. Nevýhodou PEDOT:PSS jsou jeho kyselá podstata, která má za následek snadnou degradaci při styku se vzduchem nebo vlhkostí. Proto jsou studovány možnosti jeho nahrazení, jako značně účinné byly popsány oxidy přechodných kovů jako  $V_2O_5$  a  $MoO_3$  [14].

#### **2.2.2.2 Vrstvy transportující elektrony (ETL)**

Jako mezivrstva pro katody byly studovány anorganické soli jako LiF [18] a CsF [19] v podobě vakuově napařené tenké vrstvy. Jejich vrstvy zvyšují selektivitu kontaktu a tím i účinnost přeměny energie. Nevýhodou těchto solí je degradace při styku se vzduchem. V současnosti jsou proto zkoumány vrstvy disperzí nanončástic  $TiO_2$ , případně ZnO, které mají lepší stabilitu a je možné je deponovat z roztoku [14].

#### **2.2.3 Inverzní struktura**

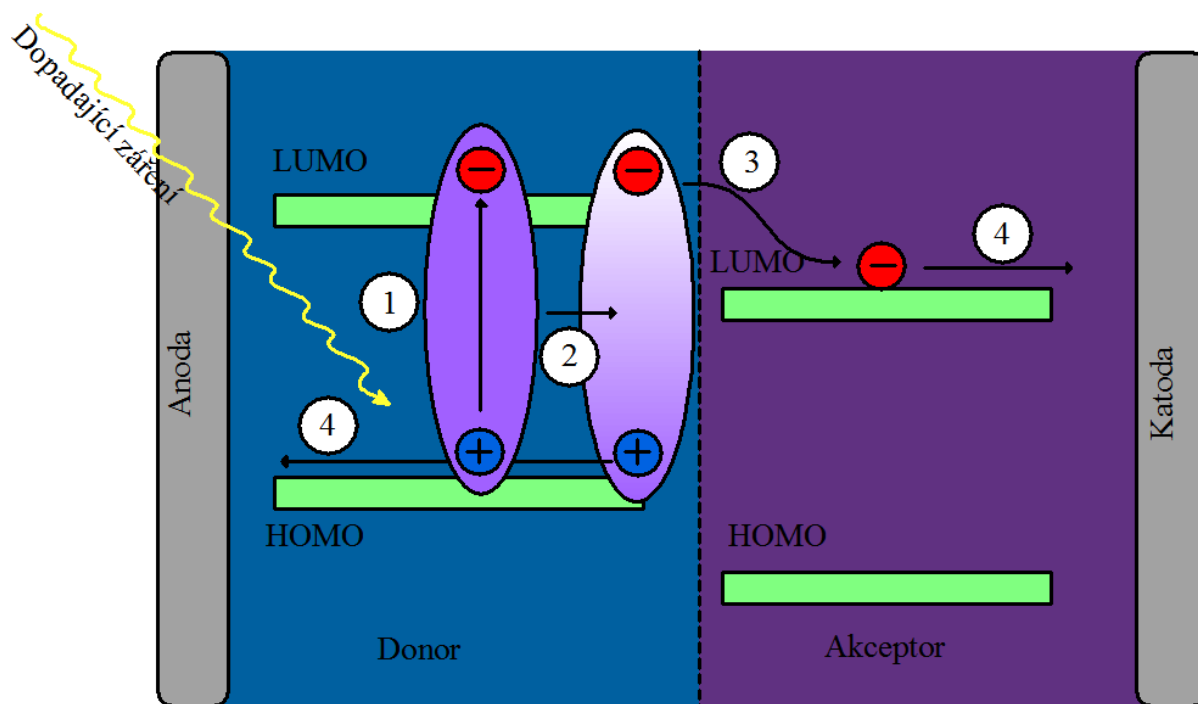
Experimenty ukázaly, že změnou polaritu článku, kdy transparentní elektroda shromažďuje elektrony a zadní elektroda shromažďuje díry, se může zlepšit účinnost přeměny energie. Účinnost se zlepšila díky vyššímu proudu nakrátko oproti článku s normální architekturou. Inverzní struktura také může přinést výhody z hlediska přípravy, kdy je snadnější deponovat jednu vrstvu na druhou, než v opačném pořadí [20], [14].

#### **2.2.4 Tandemové články**

Hlavní ztráty v solárním článku vznikají při absorpci záření. Fotony s energií menší než zakázaný pás aktivního materiálu nemohou excitovat elektron na LUMO hladinu, na druhou stranu elektrony excitované fotony s energií vyšší než zakázaný pás uvolní energii nezářivými pochody a přejdou na LUMO hladinu. Tandemové články obsahují dvě, nebo i více, aktivních vrstev, z nich každá absorbuje jiné vlnové délky (např. polymer s nízkým a polymer se širokým zakázaným pásem). Výsledný tandemový solární článek má proud nakrátko omezen nejnižším proudem dosahovaným „podčlánky“ (bývá dokonce nižší), to je však více než vyváжено nárůstem napětí naprázdno, které je součtem napětí podčlánků. Tandemové články se v zásadě připravují pouhým skládáním jednotlivých článků na sebe s příslušnou mezivrstvou [14].

### **2.3 Fotogenerace proudu v organických solárních článcích**

Proces přeměny světla na elektrickou energii v organických solárních článcích (OSC) se skládá ze čtyř základních kroků (*Obr. 6*). Jsou to absorpce záření, která vede k tvorbě excitonu, následuje difúze excitonu, jeho disociace na volné nosiče náboje a závěrečným krokem je transport náboje a jeho přenos na elektrodu. V následujících kapitolách jsou jednotlivé kroky podrobněji popsány.



Obr. 6 Schéma popisující přeměnu světla na elektrickou energii. 1: absorpce záření a tvorba excitonu, 2: difúze excitonu, 3: separace náboje, 4: transport náboje.

### 2.3.1 Absorpce záření

Záření je v organických solárních člancích absorbováno organickými polovodiči, které tvoří aktivní vrstvu. Jedná se o látky s konjugovaným systémem  $\pi$ -vazeb, které umožňují absorpci v oblasti viditelného světla. Energie fotonu je předána aktivnímu materiálu a dojde k excitaci elektronu z nejvyššího obsazeného molekulárního orbitalu (HOMO) do nejnižšího neobsazeného molekulárního orbitalu (LUMO), rozdíl energií mezi HOMO a LUMO hladinou se nazývá zakázaný pás polovodiče. Na HOMO hladině zůstává uvolněný valenční stav, takzvaná díra. Díra je označována jako nosič kladného náboje, ačkoli se vlastně jedná o pohybující se nepřítomnost náboje záporného. Takto vzniklý pár excitovaný elektron-díra se nazývá exciton. Elektron a díra jsou k sobě poutány elektrostatickými silami, exciton se však může pohybovat po polymerním řetězci, na němž byl excitován. Aby byl po absorpci fotonu vytvořen exciton, musí mít tento foton energii vyšší, než je energie zakázaného pásu, přebytečná energie je ztracena ve formě tepla, při nezářivém přestupu excitovaného elektronu na hladinu LUMO. Takto je šířkou zakázaného pásu omezena část spektra, kterou může daná aktivní vrstva využít [7], [8]. Navíc mají organické polovodiče vymezené povolené elektronové přechody, na rozdíl od krystalických anorganických polovodičů, které absorbují celé spojité spektrum záření s energií vyšší než jejich zakázaný pás. To dále omezuje části spektra, jež je možné absorbovat a využít k fotogeneraci proudu. Dosažením krystalické struktury organických polovodičů se však jejich absorpční spektra rozšíří [8].

Účinnost absorpce záření je v OSC významně ovlivněna také tloušťkou aktivní vrstvy. Organické polovodiče mají značný odpor a jejich vrstvy tedy musejí být velmi tenké (v řádu desítek nanometrů), to však znamená krátkou optickou dráhu, a tedy že značná část záření projde, aniž by byla absorbována. Zároveň je tloušťka vrstev nižší než vlnová délka procházejícího záření, což vede k interferenci záření. Ta může mít za následek posun maximální intenzity záření absorbované vlnové délky mimo aktivní vrstvu, což vede ke snížení účinnosti absorpce [8].

### 2.3.2 Difúze excitonu

K rozdělení excitonu na samostatné nosiče náboje dochází na rozhraní donor/akceptor. Druhým krokem procesu fotogenerace proudu je tedy difúze excitonu k tomuto rozhraní. Doba života excitonu je však značně omezená, a pokud nedojde k rozdělení na elektron a díru, exciton zaniká rekombinací a to buď za vyzáření fotonu, nebo nezářivě. Pro popis délky doby života excitonu se používá difúzní délka, tedy vzdáleností, kterou může v materiálu urazit, než dojde k rekombinaci. Difúzní délka excitonu v organických materiálech je v rozmezí 5-20 nm [9] v polymerech je udávána okolo 10 nm [10]. Tato skutečnost výrazně ovlivňuje snahy vědců v oblasti morfologie aktivní vrstvy. Pokud je v solárním článku použita samostatná vrstva donoru a akceptoru, nemá smysl, aby byla vrstva silnější než 20 nm. Větší tloušťka vede pouze ke zvýšení odporu, ale excitony vytvořené ve větší vzdálenosti nemohou doputovat k rozhraní a rozdělit se na volné nosiče náboje. Přelomem bylo z tohoto hlediska připravení prvních článků s objemovým heteropřechodem, v němž je donor s akceptorem promíchán v jedné směsi. Plocha rozhraní je mnohonásobně větší a také se výrazně snižuje délka, kterou musí exciton urazit, než rozhraní dosáhne [10].

### 2.3.3 Separace náboje

K disociaci excitonu a vzniku volných nosičů náboje dochází na rozhraní donor/akceptor. Hnací silou separace je energetický rozdíl mezi LUMO hladinami donoru a akceptoru. K rozdělení excitonu je potřeba energie větší, než je vazebná síla excitonu (0,1-1 eV [9]). Potom dojde k přenosu elektronu na energeticky níže položenou LUMO hladinu akceptoru a k separaci náboje [8]. Zároveň však musí platit, že HOMO hladina akceptoru je energeticky nižší než HOMO hladina donoru, v opačném případě dojde i k přenosu díry a náboj není separován. Rozdíl hladin, na nichž jsou po separaci lokalizovány nosiče náboje (tedy HOMO hladina donoru – díra a LUMO hladina akceptoru – elektron), je rozhodující pro maximální možnou velikost napětí naprázdno ( $U_{OC}$ ) připraveného solárního článku [10].

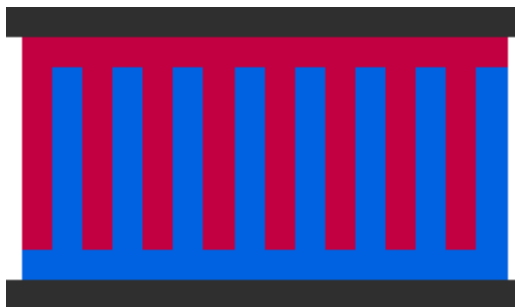
Existují také konkurenční procesy, které nevedou ke vzniku volných nosičů náboje. Přenos náboje mezi konjugovanými polymery a fullereny trvá méně než 50 fs. Konkurenční procesy jako je fotoluminiscence nebo zpětný transport náboje jsou o několik řádů pomalejší (nanosekundy, resp. mikrosekundy). Přenos náboje je tedy vysoce efektivní [8].

### 2.3.4 Transport náboje

Jakmile jsou náboje odděleny, nastává jejich transport k příslušné elektrodě. Aby byl generován proud, musí být rozdílné nosiče sbírány na opačných elektrodách (díry jsou transportovány v donoru k anodě, elektrony v akceptoru ke katodě). Ve dvojvrstvých a „hřebenových“ strukturách (*Obr. 7*) je to zajištěno jasnou separací fází, donor/akceptor je dostatečnou bariérou pro nechtěný nosič náboje. Ve člancích s objemovým heteropřechodem (*Obr. 3 b*) je hnací silou transportu náboje elektrické pole způsobené rozdílnou výstupní prací elektrod, volí se kovy s nízkou výstupní prací pro katodu a materiály s vysokou výstupní prací pro anodu.

Transport náboje může být zdrojem ztrát v člancích s objemovým heteropřechodem, kdy dojde k rekombinaci vytvořeného náboje v donorové (akceptorové) doméně, která není propojena s příslušnou elektrodou [8]. Tím pádem může náhodné uspořádání v aktivní vrstvě, a s ním spojené snížení vodivosti, vést ke značnému snížení účinnosti článku [7].

To je důvodem pro současný intenzivní výzkum možného ovlivnění morfologie aktivní vrstvy. Ideálem je jednolitá vrstva donoru/akceptoru na příslušné elektrodě, která pravidelně vybíhá do druhého materiálu, tzv. „hřebenová“ struktura (*Obr. 7*). Takové uspořádání tvoří nejlepší kombinaci velkého rozhraní (vyšší účinnost separace náboje) a domén propojených s elektrodou (vyšší účinnost transportu náboje). Takto pravidelné uspořádání na nanometrové úrovni je však velmi obtížně dosažitelné. V praxi se proto zkoumá možnosti, jak náhodně uspořádané domény co nejvíce přiblížit ideálnímu modelu.



Obr. 7 Model ideálního heteropřechodu.

## 2.4 Tiskové metody přípravy organických solárních článků

Tisk je lidstvu známý už od poloviny 15. století. Od Gutenbergova vynálezu knihtisku se vyvinula celá řada tiskových technik, z nichž má každá své klady i zápory. Obecně je však spojuje stejný princip přenášení inkoustu z pevné matrice na substrát. Už označení tisk naznačuje přenos pomocí fyzického kontaktu mezi tiskovou maticí a substrátem a také tvorbu dvojrozměrného vzoru. S rozvojem výpočetní techniky se objevuje také digitální tisk řízený počítačem, který nemá žádnou tiskovou matici a nedochází ke kontaktu se substrátem. Poslední etapy vývoje tisku se odklánějí od polygrafie k tisku materiálu jako možnosti rychlé, přesné a levné průmyslové výroby například elektroniky [21]. V následujících kapitolách budou shrnuty jednotlivé tiskové metody, princip jejich funkce a možnosti využití pro přípravu OSC.

### 2.4.1 Hlubotisk

Tisková technika široce využívaná při tisku velkonákladových materiálů jako jsou katalogy a časopisy. Při hlubotisku se přenáší inkoust z malých dutin vyrytých do formového válce, na němž tvoří tisknutý vzor. Schéma hlubotisku zachycuje Obr. 8. K přenosu na substrát, přitlačený na formový válec měkkým tlakovým válcem, dochází díky lepší smáčivosti jeho povrchu inkoustem. Tvar a tloušťka výsledného otisku je daná vzorem a hloubkou dutin na formovém válci. Dutiny jsou kontinuálně plněny ponořením části formového válce do zásobníku inkoustu, přebytečný inkoust je odstraněn raklí, což zaručuje vysokou přesnost tisku. Hlubotisk je vhodný pro tisk inkoustů s nízkou viskozitou při velmi vysokých rychlostech (až  $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Kvalita tisku velmi závisí na reologii inkoustu, rychlosti tisku a tlaku přitlačného válce, je tedy třeba optimalizovat povrchové napětí inkoustu. Mezi nevýhody hlubotisku patří vysoká pořizovací cena formového válce [21].

Použití hlubotisku pro přípravu organické fotovoltaiky není nijak výrazné, bylo publikováno pouze v nemnoha případech [21]. Autoři v [22] použili hlubotisk pro přípravu OSC v laboratorních podmínkách a dosáhli účinnosti přeměny energie až 2,8 %. Je třeba podotknout, že se jednalo o články s malou aktivní plochou ( $0,19 \text{ mm}^2$ ) a že katoda byla deponována pomocí vakuového napařování. Použití průmyslového hlubotiskového stroje dokumentuje [23], bylo dosaženo účinnosti přeměny energie okolo 1 %. Opět se nejednalo o celotiskový článek, i zde byla zadní elektroda napařena.

### 2.4.2 Flexografie

Na rozdíl od hlubotisku je flexografie technikou tisku z výšky, tisknoucí plochy vystupují nad plochy netisknoucí. Schéma flexografie zachycuje Obr. 8. Tisková matrice je vyrobena z gumy nebo elastického fotopolymery a v případě tisku „z role na roli“ má podobu rukávu, který se navléká na formový válec. Flexografický systém se obvykle skládá ze čtyř válců. Prvním je barvu navalující válec, který přenáší inkoust na keramický aniloxový válec. V aniloxovém válci jsou vyryty jamky pro zachycení inkoustu, takto je inkoust přenesen na povrch vzoru vystupujícího z formového válce. Substrát je k formovému válci přitlačen tlakovým válcem [21].

Flexografie jako technologie pro výrobu OSC není zatím moc prozkoumána, ale byla použita na příklad pro tisk vrstvy PEDOT:PSS [24].

### 2.4.3 Sítotisk

Ze své podstaty sítotisk umožňuje, no rozdíl od hlubotisku a flexografie, přípravu relativně tlustých vrstev (tloušťka mokré vrstvy může dosahovat až stovek mikrometrů). Možnost přípravy takto tlustých vrstev je výhodná zejména v tištěné elektronice, kde se vyžaduje vysoká vodivost. Existují dvě základní metody sítotisku, sítotisk plošný a sítotisk rotační. Schéma obou metod sítotisku zachycuje *Obr. 8*. Princip je u obou metod shodný. Rakle se pohybuje vůči sítu a tím vytlačuje inkoustovou pastu skrz otvory v motivu naneseném na síto. V provozu metod jsou však velké rozdíly. Plošný sítotisk potřebuje pouze velmi levnou tiskovou masku, navíc je možné provádět úpravy mezi jednotlivými tisky. Proto je velmi vhodný pro laboratorní a experimentální účely. Co se týče velkoobjemové produkce, plošným sítotiskem lze potiskovat velké plochy (na úrovni desíti čtverečních metrů). Při použití rotačního sítotisku je inkoust uzavřen uvnitř rotujícího válce s fixně umístěnou raklí. Pohyb válce zároveň se substrátem zajišťuje správný tisk. Rotační sítotisková maska je výrazně dražší, ale rychlost, hranová ostrost a dosažitelná tloušťka vrstvy jsou alespoň o řád lepší, než u sítotisku plošného. Jedná se také o metodu umožňující tisk „z role na roli“ [21].

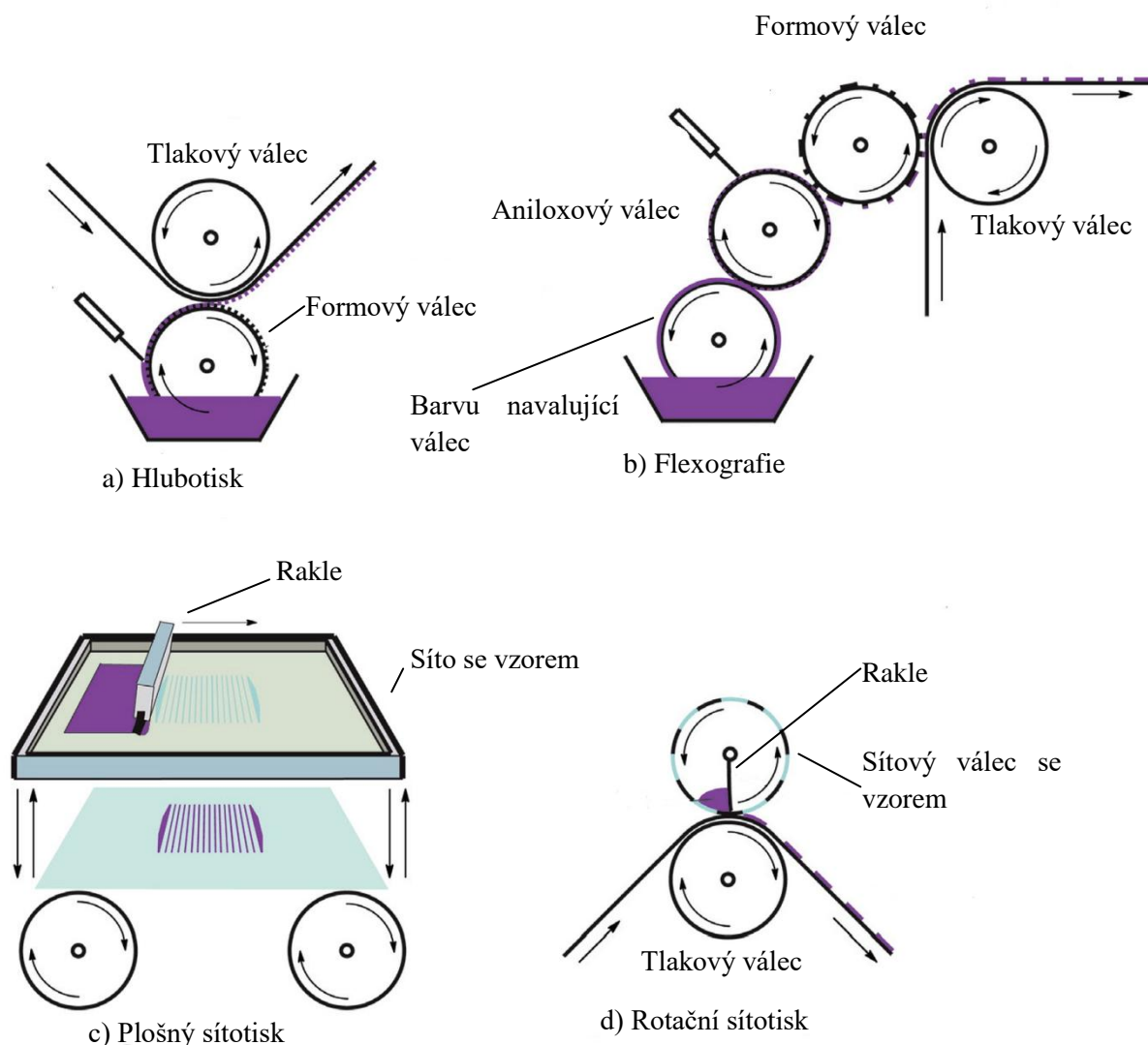
Sítotisk se ukázal jako užitečná technika zejména pro tisk elektrod (předních i zadních) organických solárních článků. Popsány jsou také sítotiskem připravené aktivní vrstvy [21]. Tisk stříbrných sběrných mřížek pro transparentní elektrodu jako náhradu za ITO byl demonstrován v [25], popsán byl také tisk zadní stříbrné elektrody [26]. Autoři v [27] popisují přípravu kompletních organických solárních modulů pomocí sítotisku. Zároveň provedli také testy stability, cenovou analýzu a zkoušku možného využití připravených modulů v reálném prostředí.

### 2.4.4 Inkoustový tisk

Technika, která se od výše popsaných tiskových technik výrazně odlišuje minimálně ve dvou oblastech. Za prvé, inkoustový tisk (ink-jet) je bezkontaktní, mezi tiskovou hlavou a potiskovaným substrátem je mezera, kterou musí inkoust překonat. Za druhé při inkoustovém tisku neexistuje fyzická matrice, vzor je vytvořen v digitální podobě v počítači, který následně řídí tisk. Inkoustový tisk pracuje na principu vystřelování kapek inkoustu a jejich umístění na substrát. Tištěný materiál je v přesně daných dávkách vytlačen z trysky pomocí piezoelektrického krystalu, na nějž je působeno vnějším napětím. Tištěný inkoust je třeba optimalizovat, aby nedocházelo k ucpávání trysek. Tloušťku nanesené vrstvy je možné kontrolovat pomocí velikosti vystřelovaných kapek, případně natištěním více vrstev na sebe. Velkou výhodou je malá spotřeba i potřeba materiálu. Ostatní tiskové techniky potřebují relativně velkou zásobu inkoustu, což inkoustový tisk zvýhodňuje zejména při použití pro experimentální účely [21].

Inkoustový tisk je pro použití v organické fotovoltice velice zajímavý díky možnosti vytvářet komplexní vzory s dobrým rozlišením podle digitální matrice. Jeho použití v procesu „z role na roli“ však zatím zůstává nedostatečně prozkoumáno. Použití inkoustového tisku při přípravě některých vrstev solárních článků na laboratorní úrovni však není neobvyklé. Byl zkoumán vliv koncentrace inkoustu na inkoustový tisk vrstev ZnO a také vliv rozpouštědla na tisk aktivní vrstvy P3HT:PC<sub>61</sub>BM [28]. Vliv parametrů tisku (teplota substrátu, rozestup kapek) a dalších úprav na tisk vrstev PEDOT:PSS zkoumali autoři v [29].





Obr. 8 Přehled tiskových technik: a) hlubotisk, b) flexografie, c) plošný sítotisk, d) rotační sítotisk. Převzato z [21].

## 2.5 Porovnání laboratorních a velkoobjemově vyráběných OSC

Při úvahách o organických solárních článcích, a zejména při jejich porovnávání, je potřeba brát v úvahu aktivní plochu studovaného článku. Aktivní plochou se rozumí ta část solárního článku, kde probíhá fotogenerace proudu, a bývá z pravidla několikanásobně menší, než plocha celého článku. Autoři v [30] provedli rozsáhlou analýzu všech dat dostupných do roku 2012. Mimo jiné se pozastavují nad tím, že výzkum v té době se téměř nezabýval posunem od výroby laboratorních článků s aktivní plochou o rozměru několika milimetrů čtverečních k velkoobjemové výrobě. Dále ukazují, že s rostoucí aktivní plochou se publikovaná účinnost přeměny energie výrazně snižovala.

Pro porovnání lze uvést, že v současnosti byly připraveny maloplošné ( $\approx 0,1 \text{ cm}^2$ ) laboratorní články s účinností přeměny energie přesahující 10 % [31]. Pokud se však zaměříme na velkoplošné monolitické články (netandemové, bez náboj sbírajících sítí na aktivní vrstvě a mimo modulové struktury) s aktivní plochou větší než  $2 \text{ cm}^2$ , zjistíme, že až do roku 2015, byla nejvyšší zaznamenaná účinnost 3,67 % na článku s aktivní plochou  $3 \text{ cm}^2$ . V roce 2015 pak byla publikována příprava

monolitického solárního článku s účinností 7,15 % na ploše 4 cm<sup>2</sup> [32]. Jedná se však stále o laboratorně připravená zařízení, jejichž převod do velkoobjemové výroby může přinést další komplikace a snížení účinnosti.

V praxi se pro velkoobjemovou výrobu organických solárních článků používají modulové struktury, složené z několika sérií paralelně spojených článků s malou aktivní plochou. Tento přístup zachovává vyšší účinnost maloplošných článků zároveň se zvýšením plochy výsledného modulu [32].

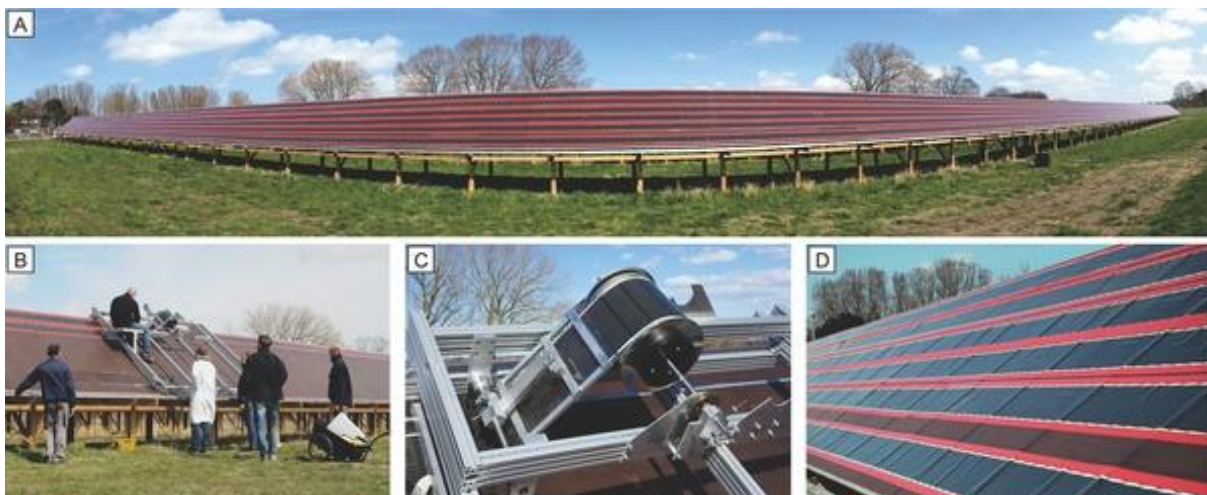
Velkoobjemová výroba vyžaduje možnost provádět většinu práce kontinuálním a automatizovaným způsobem. Nejvýhodnější jsou z tohoto pohledu technologie umožňující výrobu „z role na roli“ (roll-to-roll, R2R), tedy přípravu solárních článků na takřka nekonečném pásu flexibilní fólie. Jedná se zejména o tiskové a kontinuální ovrstvovací metody. Výhoda tiskových metod je, že jsou relativně dobře prostudované, díky historicky dlouhému využívání v polygrafickém průmyslu.

Při laboratorní výrobě se nejčastěji využívá jiných metod přípravy tenkých vrstev, a to zejména metody rotačního lití a také vakuového napařování. Tyto metody zajišťují velmi dobrou uniformitu připravených vrstev a také relativně snadnou kontrolu jejich tloušťky. Pro kontinuální výrobu jsou však naprosto nevhodné. Velká část výzkumu v oblasti OSC se zabývá hledáním cest k co nejvyšší účinnosti. Tyto výzkumy zahrnují například hledání nových materiálů [33], kontrolu morfologie vrstvy, která je prováděna nejčastěji řízením odpařování rozpouštědla z deponované vrstvy (annealing) [34] a v poslední době také využitím přístupů supramolekulární chemie [35]. Dalšími možnostmi zvyšování účinnosti jsou dopování aktivní vrstvy [36] a optimalizace pomocných vrstev [37]. Některé úpravy, které vedou k vyšší účinnosti, však mohou být jen velmi obtížně převedeny do velkoobjemové výroby.

Velké zásluhy na výzkumu skutečně velkoobjemové výroby organických solárních článků má prof. F. C. Krebs se svým týmem. V roce 2011 připravili jako předváděcí produkt pro Asociaci organické elektroniky (OE-A) více než 10 000 svítilen. Ty byly napájeny lithiovou polymerní baterií, nabíjenou pomocí tištěných organických solárních modulů. Moduly se skládaly z 16 sériově propojených solárních článků. Příprava modulů byla plně automatizována a probíhala „z role na roli“. Použité techniky byly metoda slot-die a sítotisk. Takto připravené moduly měly průměrnou účinnost 2 %, s časem se účinnost modulů ve výsledném zařízení snížila na 0,5 – 1,0 %. Tento pokles však výrazně nezhoršil funkci zařízení – solární moduly byly i nadále schopny nabíjet baterii, ačkoli se nabíjecí cyklus prodloužil [38].

Z novějších prací lze zmínit například přípravu modulů tandemových organických solárních článků za normálních podmínek (na vzduchu, mimo čisté prostory). Připravené moduly měly aktivní plochu 52,2 cm<sup>2</sup> s účinností 1,76 %. Příprava těchto zařízení byla zcela bez kroků vyžadujících vakuum a tedy převeditelná do vyšších výrobních objemů [39].

Za zmínku jistě stojí také solární elektrárna založená na organických fotovoltaických článcích (*Obr. 9*), na níž byla provedena analýza životního cyklu. Výzkum ukázal, že solární panely založené na této technologii, lze stavět ohromnou rychlostí a dosahují, také díky použití vhodných materiálů pro konstrukce, velmi nízkých časů návratnosti energie (energy payback time, EPT) – 277 dní v Dánsku a dokonce 180 dní ve Španělsku. Tento experiment ukázal, že organická fotovoltaika by skutečně mohla konkurovat tradičním fotovoltaickým technikám [40].



*Obr. 9 (A) První řada solárních panelů se šesti 100 m pruhy o šířce 305 mm. (B) Ukázka montáže jednoho z pruhů a (C) detail montážního zařízení. (D) Pohled podél řady ukazující dilataci okolo spojů v plošině. Převzato z [40]*

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

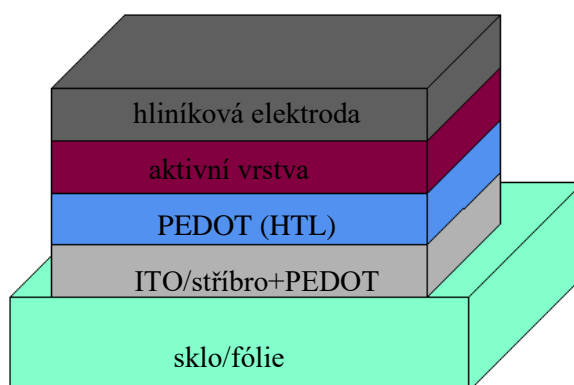
### 3.1 Cíle práce

Cílem práce bylo připravit optimalizovanou strukturu organického solárního článku vhodnou pro průmyslovou aplikaci. Vhodný solární článek by měl být flexibilní, velkoplošný a kompletně připravitelný tiskovými technikami. Vhodné materiály pro aktivní vrstvu byly zvoleny na základě předchozí práce. Vzhledem k vysoké ceně india a s ní spojené ceně ITO elektrod je pro velkoobjemovou produkci vhodné použít alternativní transparentní elektrodu. Proto bylo nutné optimalizovat postupy pro přípravu tisknutelné flexibilní transparentní elektrody a tisk jednotlivých vrstev struktury článku.

### 3.2 Použité materiály

Pro přípravu solárních článků byly vybrány materiály často používané ve výzkumu organické elektroniky. Materiály pro aktivní vrstvu (PCDTBT a PCBM) byly zvoleny na základě předchozí práce a dobrých výsledků při přípravě velkoplošných solárních článků klasickými metodami. Jedná se o směs elektron-donorního a elektron-akceptorního materiálu tvořící objemový heteropřechod (BHJ). Další materiály byly použity pro transparentní elektrodu a vrstvy transportující generované nosiče náboje. Jako substrát bylo použito sklo pro referenční články a plastové (PET, PEN) fólie pro články experimentální.

Umístění jednotlivých materiálů lze vidět na schématu (*Obr. 10*). V následujících kapitolách jsou podány bližší informace k použitým materiálům.

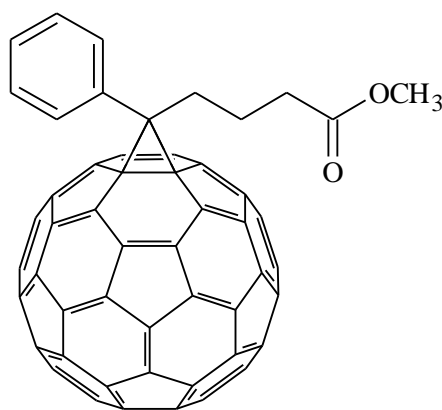


*Obr. 10 Schéma připravovaných OSC.*

#### 3.2.1 Materiály aktivní vrstvy

##### 3.2.1.1 Akceptor elektronů

Jako elektronový akceptor byl použit [6,6]-fenyl- $C_{61}$ -methylester kyseliny máselné (PCBM), jeho strukturu ukazuje *Obr. 11*. PCBM je derivát fullerenu  $C_{60}$ , fullereny jsou známé jako silné akceptory elektronů. Díky substituci se zvyšuje jejich jinak velmi nízká rozpustnost, což umožňuje nanášení z roztoku organických rozpouštědel. V současnosti prakticky ve všech dokumentovaných organických solárních článcích s významnými účinnostmi byly jako akceptor použity deriváty fullerenu. [41] Použitý PCBM byl dodán firmou Sigma Aldrich.

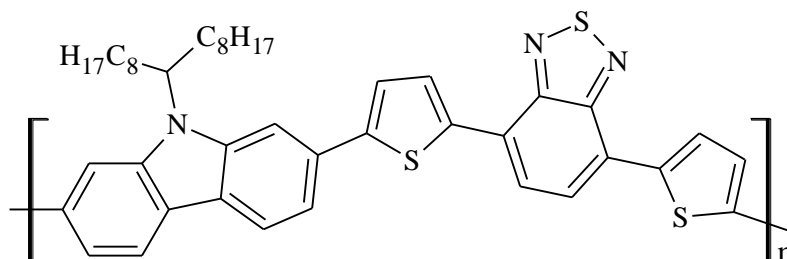


Obr. 11 Struktura PCBM.

### 3.2.1.2 Donor elektronů

Použitou elektron-donorní látkou byl polymer poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5'-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)] (Obr. 12), známý jako PCDTBT. Šířka zakázaného pásu má hodnotu okolo 1,9 eV [42]. PCDTBT je konjugovaný kopolymer tvořený střídajícími se jednotkami elektronového donoru (karbazol) a akceptoru (benzothiadiazol), ty jsou propojeny thiofenovými jednotkami. Takové střídavé uspořádání donorních a akceptorních jednotek vede k nižší hodnotě zakázaného pásu a větší planaritě řetězce a tím ke zvýšení pohyblivosti náboje [41]. V [43] je popsána příprava článků s aktivní vrstvou PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM a účinností fotovoltaické přeměny až 7,5%.

PCDTBT byl dodán firmou Ossila.



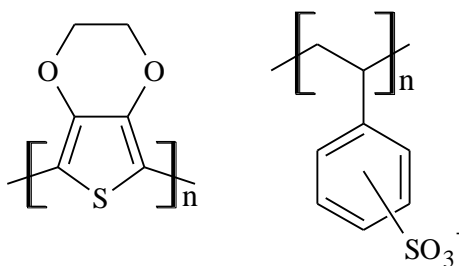
Obr. 12 Struktura PCDTBT.

### 3.2.2 Materiály transparentní elektrody

Vzhledem k vysoké ceně india je snaha nahradit transparentní ITO elektrodu vhodnou alternativou. Pro přípravu tisknutelné transparentní elektrody byla použita kombinace stříbrné mřížky a vrstvy vysoce vodivého směšného polymeru PEDOT:PSS (Obr. 13). K přípravě sběrné mřížky byla použita stříbrná pasta vhodná pro inkoustový tisk.

Směsný polymer PEDOT:PSS je polymerní sůl, kde kladný náboj nese polymer s monomery EDOT (3,4-etylendioxythiofen) a záporný náboj PSS (poly(styren sulfonát)). Vykazuje také vysokou vodivost (až 550 S/cm) [44]. Materiál byl vybrán, protože jde o pro tuto aplikaci často zkoumaný materiál s dobrými výsledky [45], [46].

K dispozici byla velká zásoba materiálu od firmy Heraeus, jednalo se o dva typy materiálu, Clevios<sup>TM</sup> SV3 a Clevios<sup>TM</sup> SV4. Na základě experimentů s cílem optimalizovat tisk transparentní elektrody byl vybrán typ SV3, který, ačkoli má nižší vodivost, byl vybrán pro svou lepší tisknutelnost.



Obr. 13 Struktura PEDOT:PSS.

### 3.2.3 Materiál vrstvy pro transport děr

Jako materiál pro vrstvy transportující díry (HTL) byl použit směsný polymer PEDOT:PSS (Obr. 13). Tento vodivý polymer, se vyznačuje poměrně malým zakázaným pásem (1,6 eV) a nízkým redoxním potenciálem (-0,4 V), proto dobře transportuje nosiče kladného náboje [44]. Lze z něj připravovat tenké vrstvy a to jak metodou rotačního lití, tak tiskovými technikami. Existují komerčně dostupné formulace připravené speciálně pro inkoustový tisk i sítotisk. Od materiálu PEDOT:PSS pro transparentní elektrodu se liší zejména poměrem PEDOT k PSS, který je vyšší pro vysokovodivý typ.

Použitý PEDOT:PSS, Clevios™ P VP AI 4083, byl dodán firmou Heraeus.

## 3.3 Příprava tenkých vrstev a solárních článků

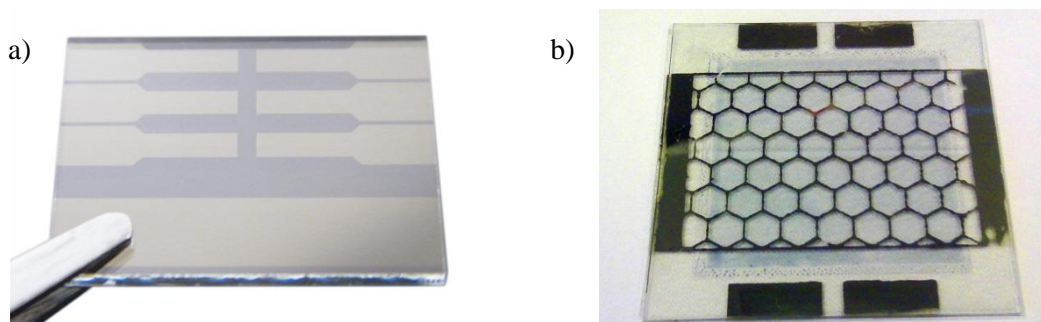
### 3.3.1 Úprava substrátů

Pro experimenty byly použity dva typy substrátů. Skleněné substráty (Obr. 14 a)) s předpřipravenými ITO transparentními elektrodami byly použity pro přípravu referenčních a některých experimentálních článků. Skleněný substrát má rozměry 2×1,5 cm a 6 elektrod, každou o aktivní ploše 0,045 cm<sup>2</sup> [47]. Skleněné substráty byly dodány firmou Ossila. Tyto substráty byly použity jak pro referenční články připravené klasickým postupem (rotační lití), tak pro maloplošné tištěné experimentální články.

Pro přípravu velkoplošných flexibilních tištěných článků byly použity plastové fólie. Bylo experimentováno jak s PET, tak s PEN fóliemi. Z role fólie byly nařezány čtverce 5×5 cm.

Skleněné substráty byly čištěny následovně. Přibližně 10 minut čištěny ultrazvukem v cca 10% roztoku NaOH, opláchnuty destilovanou vodou, 5 minut čištěny ultrazvukem v destilované vodě, opláchnuty ethanolem, 5 minut čištěny ultrazvukem v isopropyl alkoholu (IPA) a v něm ponechány až do dalšího použití. Před použitím byly substráty osušeny proudem stlačeného vzduchu.

Plastové substráty byly před použitím důkladně očištěny IPA. Před přípravou samotného solárního článku byla na substráty metodou inkoustového tisku vytištěna stříbrná mřížka sloužící jak sběrnice transparentní elektrody. Transparentní elektroda pak byla tvořena vrstvou vysoce vodivého PEDOT:PSS tištěného sítotiskem přes mřížku (Obr. 14 b)).



Obr. 14 a) fotografie skleněného substrátu s ITO elektrodami [47], b) fotografie plastového substrátu s vytištěnou stříbrnou sběrníci a transparentní PEDOT:PSS elektrodou.

### 3.3.2 Metoda rotačního lití

Metoda rotačního lití (spin-coating) je široce využívaná metoda přípravy tenkých vrstev. Její přednosti jsou možnost přípravy značně homogenních filmů, dobrá reprodukovatelnost a relativně dobře nastavitelná tloušťka vrstvy. Nevýhodou je nemožnost deponovat film na velké plochy a také nemožnost kontinuálního nanášení, což metodu rotačního lití prakticky vylučuje z aplikace v průmyslové výrobě. Podstatou rotačního lití je nanášení deponované látky na rotující substrát (dynamická depozice) respektive nanesení deponovaného roztoku na substrát, který je následně roztočen na vysoké otáčky (statická depozice). Při vysokých otáčkách je většina nanášené kapaliny odstředivou silou vynesena pryč z povrchu substrátu. Zbytek je v podobě tenkého filmu vázán adhezními silami k povrchu substrátu. Z filmu se rychle odpařuje rozpouštědlo a vzniká tenká vrstva deponovaného materiálu. V rámci této práce byly vrstvy nanášeny hlavně pomocí statické metody. Tloušťka vrstvy je ovlivněna zejména rychlostí otáčení substrátu, použitým rozpouštědlem (jeho těkavostí), viskozitou deponovaného roztoku (závislou na jeho koncentraci) a také tím, jak dobře deponovaný roztok smáčí povrch substrátu [48]. Depozice PEDOT:PSS pro HTL probíhala při 5000 otáčkách za minutu (RPM) po dobu 30 s, depozice aktivní vrstvy při 1500 RPM po dobu 30 s.

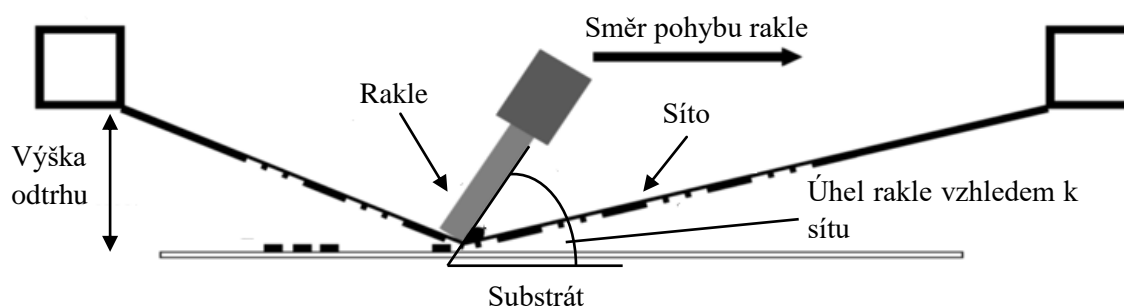
### 3.3.3 Sítotisk

Princip sítotisku je popsán v kapitole 2.4.3 Sítotisk.

K použití jako materiál pro transparentní elektrodu byl vybrán vysoce ovodivý PEDOT:PSS. K dispozici byly dva typy materiálu, Clevios<sup>TM</sup> SV3 a Clevios<sup>TM</sup> SV4 od firmy Heraeus. Tyto dva typy materiálu se od sebe liší některými vlastnostmi, Clevios<sup>TM</sup> SV4 má vyšší vodivost a viskozitu. Vzhledem k vysoké viskozitě inkoustů byl jako tisková technika zvolen sítotisk.

Cílem bylo připravit dostatečně vodivou homogenní vrstvu. Vytiskněné vrstvy byly ponechány po dobu 10 minut na topné desce vyhřáté na 90 °C. Poté byla provedena vizuální kontrola pod mikroskopem. U vybraných vrstev byla provedena profilometrická charakterizace drsnosti povrchu, případně jejich tloušťky. U finálních optimalizovaných vrstev byla provedena orientační zkouška vodivosti. Vrstvy byly natištěny na skleněný substrát s ITO elektrodami a pomocí multimetru byl měřen odpor mezi elektrodou a několika místy vytisknuté vrstvy.

Tiskárna samotná má několik možných nastavitelných parametrů, jsou to přítlak rakle, úhel rakle vzhledem k sítu, rychlost pohybu rakle, výška odtrhu a hustota síta. Hustota síta se udává v počtu vláken na centimetr.



Obr. 15 Schéma sítotisku. Převzato z [49].

Při optimalizaci tisku vyvstalo několik problémů, které bylo nutno překonat. Byla to vysoká viskozita inkoustů a pravděpodobná tvorba agregátů. Tyto problémy způsobovaly, že vytiskněné vrstvy nebyly kompaktní, objevovala se v nich nepotisknutá místa, často byl patrný otisk síta.

Tisk byl prováděn na sítotiskovém stroji RokuPrint (Obr. 16).





*Obr. 16 Sítotiskový stroj RokuPrint na FCH VUT v Brně.*

### 3.3.4 Inkoustový tisk

Princip inkoustového tisku je popsán v kapitole 2.4.4 Inkoustový tisk.

Inkoustový tisk byl použit pro přípravu stříbrné sběrnice transparentní elektrody a pro depozici vrstvy transportující díry PEDOT:PSS. K tisku byly použity inkousty optimalizované pro inkoustový tisk. Bylo potřeba optimalizovat nastavení tiskárny, aby byl zajištěn tisk hladkých ostrých linií pro stříbrnou mřížku a tisk homogenní spojitě plochy pro vrstvu PEDOT:PSS.

Nastavení tiskárny umožňuje měnit následující tiskové parametry. Rozestup kapek, který ovlivňuje, jak blízko k sobě budou vytištěné linie. A budicí napětí na tryskách, které určuje sílu s jakou je kapka vystřelena směrem k substrátu a je tedy určující pro šířku tištěných linií.

Jako problémový se ukázal soutisk dvou vrstev PEDOT:PSS. Nedařilo se připravit jednolitou vrstvu, všechny změny nastavení tiskárny vedly buď k nedokonale slitým liniím, nebo k jejich výraznému překrytí a tvorbě vlnitého povrchu.

Tisk byl prováděn na materiálové inkoustové tiskárně FUJIFILM Dimatix (*Obr. 17*).



*Obr. 17 Materiálová tiskárna FUJIFILM Dimatix na FCH VUT v Brně.*



### 3.3.5 Příprava aktivní vrstvy a hliníkové elektrody

Ačkoli cílem práce bylo optimalizovat přípravu solárního článku, tak aby bylo možné ji přenést do většího měřítka a průmyslových podmínek, část práce probíhala v laboratoři čistých prostor, případně v rukávovém boxu (Obr. 18). Šlo zejména o přípravu referenčních zařízení a přípravu aktivní vrstvy experimentálních článků. Optimální podmínky byly použity proto, aby se dal objektivně zhodnotit dopad zkoumané změny bez možného rušivého vlivu způsobeného nečistotami v laboratorním prostředí.

V laboratoři čistých prostor probíhalo navažování materiálu pro roztok určený k přípravě aktivní vrstvy. Příprava roztoku pak probíhala v rukávovém boxu s dusíkovou atmosférou. V dusíkové atmosféře probíhalo také nanášení aktivní vrstvy metodou rotačního lití, napaření hliníkové elektrody a následná enkapsulace.



Obr. 18 Fotografie laboratoře čistých prostor na FCH VUT v Brně. Převzato z [50].

## 3.4 Charakterizace připravených vrstev

### 3.4.1 Vizuální kontrola

Vizuální kontrola probíhala pod optickým mikroskopem. Pro pozdější porovnání byly pořizovány mikrofotografie. Tato metoda byla použita jako první určení kvality připravených vrstev díky své jednoduchosti a časové nenáročnosti. Zejména v počátečních fázích optimalizace byla naprosto dostačující a umožňovala provedení vysokého počtu experimentů v krátkém čase. Cílem bylo pouze určit, zda provedené změna vede požadovaným směrem.

Pro pozorování byl použit mikroskop Nikon Eclipse E200. Pro pořizování mikrofotografií byl použit fotoaparát Nikon D5000, připojený k mikroskopu, a specializovaný software dodávaný výrobcem fotoaparátu. Mikroskop má čtyři objektivy, které nabízejí 4, 10, 20 a 40násobné zvětšení. Pro kontrolu připravených vrstev bylo nejčastěji použito 10násobné zvětšení, při potřebě pozorovat ve větším detailu pak zvětšení 20násobné. Mikroskop umožňuje i pozorování s osvětlením polarizovaným světlem, které dobře zvýrazňuje nehomogenitu v tloušťce vrstev.

### 3.4.2 Charakterizace profilu a tloušťky vrstvy

Celková (průměrná) tloušťka jednotlivých vrstev ve struktuře solárního článku ovlivňuje jeho fungování. S rostoucí tloušťkou vrstvy roste množství zachyceného záření, zároveň roste odpor takovéto vrstvy a klesá protékající proud. V případě transparentní elektrody je snaha dosáhnout co nejmenší absorpce procházejícího záření, zároveň s co nejvyšší vodivostí. Profil deponovaných vrstev je dalším velmi důležitým faktorem fungování solárního článku. Velké rozdíly v tloušťce na různých místech vrstvy vedou k neregulárnímu toku proudu, což může, kromě snížení účinnosti, vést až ke zkratu [51].

Měření tloušťky vrstev je prováděno různými metodami, časté jsou optické metody, například elipsometrie, která pracuje na základě změn polarizace světla procházejícího vrstvou. Výhodou optických metod je, že nedochází k přímému kontaktu vzorku a měřicího přístroje. Další metodou, ta byla zvolena při zpracování této práce, je metoda doteková neboli mechanická. Tato metoda byla zvolena kvůli své jednoduchosti a časové nenáročnosti.

Principem měření pomocí mechanického profilometru je citlivé snímání výkyvů měřicí jehly tažené po povrchu vzorku, který přesně kopíruje. Důležitými parametry, které ovlivňují rozlišovací schopnost přístroje, jsou: síla, kterou je jehla přitlačována k povrchu měřeného vzorku, doba měření a délka měřeného úseku. Větší přitlačná síla jehly znamená lepší citlivost měření, ale při měření tloušťek organických filmů může dojít proříznutí nebo deformaci měřené vrstvy. Poměr doby měření a délky měřeného úseku pak určuje čas, který má jehla k zaznamenání změn. Vliv na rozlišení má také velikost hrotu použité jehly.

Vlastní měření tloušťky vrstvy zahrnovalo opatrné vyrytí rýhy přes celou tloušťku vrstvy až na skleněný nebo plastový substrát a následné změření výšky vytvořeného schodku v pěti místech rýhy. Měření drsnosti bylo prováděno na povrchu vytištěné vrstvy na pěti různých místech. Drsnost byla stanovena ve specializovaném software určeném k ovládání profilometru a vyhodnocování měření.

Měření bylo prováděno pomocí mechanického profilometru Bruker Dektak XT (*Obr. 19*). Vyhodnocení bylo prováděno pomocí speciálního software Vision64, dodávaného výrobcem měřicího přístroje.



*Obr. 19 Mechanický profilometr Bruker Dektak XT. Převzato z [52]*

### 3.5 Měření elektrických charakteristik článku

Připravené organické solární články byly charakterizovány pomocí volt-ampérové charakteristiky, tedy závislosti proudu procházejícího prvkem na přiloženém napětí. V případě solárních článků se závislost liší pro osvětlený článek a článek ve tmě (*Obr. 20*), což je měřitelným projevem fotogeneračních jevů, které v článku probíhají.

Volt-ampérová charakteristika umožňuje získat základní parametry používané k charakterizaci a srovnání solárních článků. Jsou to proud nakrátko, napětí naprázdno a faktor plnění. Proud na krátko ( $I_{SC}$  – short current) je proud procházející článkem při nulovém napětí, tedy s nulovým odporem. V praxi se většinou využívá veličina hustota proudu nakrátko ( $j_{SC}$ ), což je proud vztažený na jednotku plochy. Proud se vztahuje na aktivní plochu článku, tedy plochu překryvu přední a zadní elektrody. Díky tomu lze porovnávat solární články o různé aktivní ploše. Napětí naprázdno ( $U_{OC}$  – open circuit) je napětí při teoretickém nekonečně velkém odporu, tedy ve chvíli, kdy článkem neprochází proud. Faktor plnění ( $FF$  – fill factor) lze vypočítat pomocí vztahu (1):

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} = \frac{|I_{P_{\max}} \cdot U_{P_{\max}}|}{I_{SC} \cdot U_{OC}}, \quad (1)$$

kde  $P_{\max}$  je maximální výkon článku, tomu odpovídá napětí  $U_{P_{\max}}$  a proudu  $I_{P_{\max}}$ , faktor plnění se dá popsat také jako poměr obsahu obdélníku o stranách  $I_{SC}$ ,  $U_{OC}$  a obdélníku o stranách  $U_{P_{\max}}$ ,  $I_{P_{\max}}$ . Je tedy zřejmé, že tvar volt-ampérové charakteristiky a faktor plnění jsou spolu úzce spojeny (viz *Obr. 20*). Ideální článek by generoval maximální proud ( $I_{SC}$ ) při maximálním napětí ( $U_{OC}$ ) a měl by faktor plnění  $FF = 1$ .  $P_{\max}$  by pak byl roven součinu  $I_{SC}$  a  $U_{OC}$ .

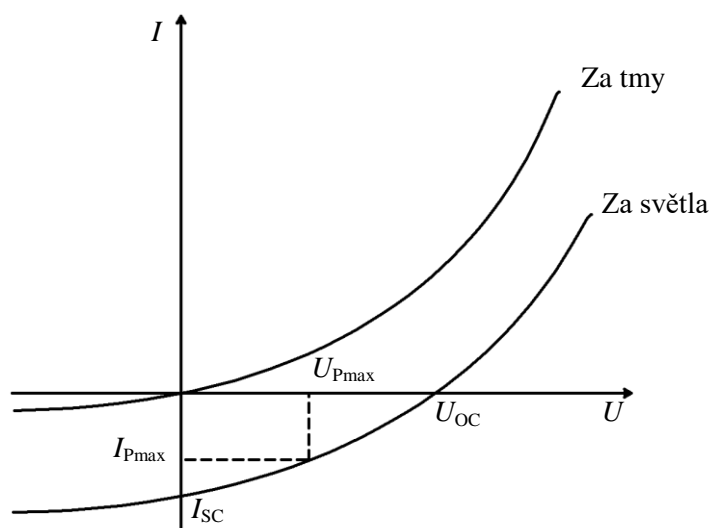
Pro výpočet účinnosti přeměny energie, která je univerzálním parametrem, podle nějž se solární články porovnávají, je třeba znát výkon záření dopadajícího na článek. Účinnost přeměny sluneční energie na energii elektrickou ( $\eta$ ) je dána vztahem (2):

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_0}, \quad (2)$$

kde  $P_0$  je celkový výkon záření dopadající na článek o ploše  $S$  [53], [54].

Měření volt-ampérových charakteristik připravených solárních článků jsou prováděna pomocí simulátorů slunečního svitu. Simulátory jsou zařízení, v nichž xenonová výbojka vyzařuje bílé světlo simulující sluneční záření prošlé atmosférou, díky tomu představují simulátory možnost objektivního srovnání solárních článků připravených po celém světě. Simulátor a měřicí zařízení jsou propojeny s počítačem, kde je k jejich ovládání a ke zpracování naměřených dat používán specializovaný software.

Měření probíhalo za laboratorních podmínek. Solární články na skleněném substrátu byly nejprve opatřeny kontakty dodávanými výrobcem substrátu a zapojeny pomocí spojové desky, k zapojení článků na plastovém substrátu do obvodu byly použity krokosvorky. Aktivní plocha článku byla stanovena jako známá plocha překryvu přední a zadní elektrody, případně jako plocha otvoru masky použité při měření. Měření bylo vyhodnocováno pomocí specializovaného software Tracer 2. Měření bylo prováděno v rozsahu 0 až 1 V ve 201 bodech. K měření byl použit elektroměr KEITHLEY 2601B a solární simulátor LOT-Oriel LSO916. Simulátor splňuje normu AM 1,5.

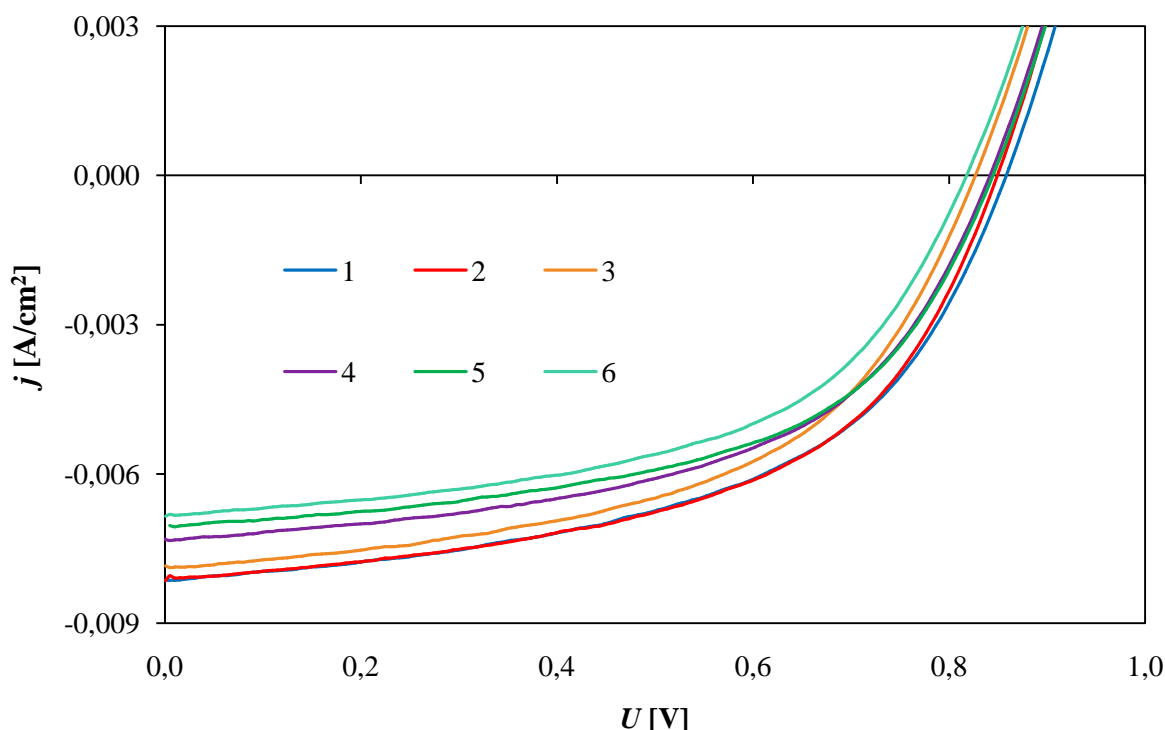


Obr. 20 Typický průběh křivky volt-ampérové charakteristiky solárního článku za tmy a pod osvětlením, na osách jsou vyznačeny důležité body (proud nakrátko –  $I_{SC}$ , napětí naprázdno –  $U_{OC}$ , proudu odpovídající maximálnímu výkonu –  $I_{Pmax}$  a napětí odpovídající maximálnímu výkonu –  $U_{Pmax}$ ).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Příprava a měření referenčního článku

Aby bylo možné objektivně zhodnotit vliv změn provedených v metodice přípravy organických solárních článků, byl v první fázi připraven a charakterizován referenční článek. Pro přípravu tohoto článku byly použity materiály zvolené pro finální zařízení a metody tradiční laboratorní přípravy. Byl tedy použit skleněný substrát (viz 3.3.1) a depozice jednotlivých vrstev probíhala v dusíkové atmosféře metodou rotačního lití, zadní hliníková elektroda byla nanášena vakuovým napařováním. Připravený článek měl tuto strukturu sklo|ITO|PEDOT:PSS|PCDTBT:PCBM|Al. Připravený článek byl charakterizován měřením volt-ampérové charakteristiky za osvětlení slunečním simulátorem Na Obr. 21 jsou zachyceny volt-ampérové charakteristiky připraveného referenčního článku naměřené pro každou jednotlivou elektrodu.



Obr. 21 Volt-ampérové charakteristiky jednotlivých elektrod připraveného referenčního článku.

Z obrázku je vidět, že průběh volt-ampérových charakteristik je u všech elektrod obdobný, což svědčí o dobré homogenitě celého připraveného tenkovrstvého systému tvořícího solární článek, tedy že zejména tloušťka všech vrstev je odpovídající na všech místech článku. Drobné odchylky lze pozorovat především u proudu nakrátko (průsečík křivky se svislou osou) a rovněž i ve tvaru křivky, který je určující pro faktor plnění ( $FF$ ). Parametry byly vyhodnoceny pro každou elektrodu zvlášť a z důvodu drobných odchylek bylo provedeno také jejich statistické vyhodnocení. Jak ukazují výsledky uvedené v Tab. 1, bylo dosaženo hodnot, které odpovídají očekávaným hodnotám pro daný materiál a danou konfiguraci OSC a jsou srovnatelné s publikovanými údaji [55].

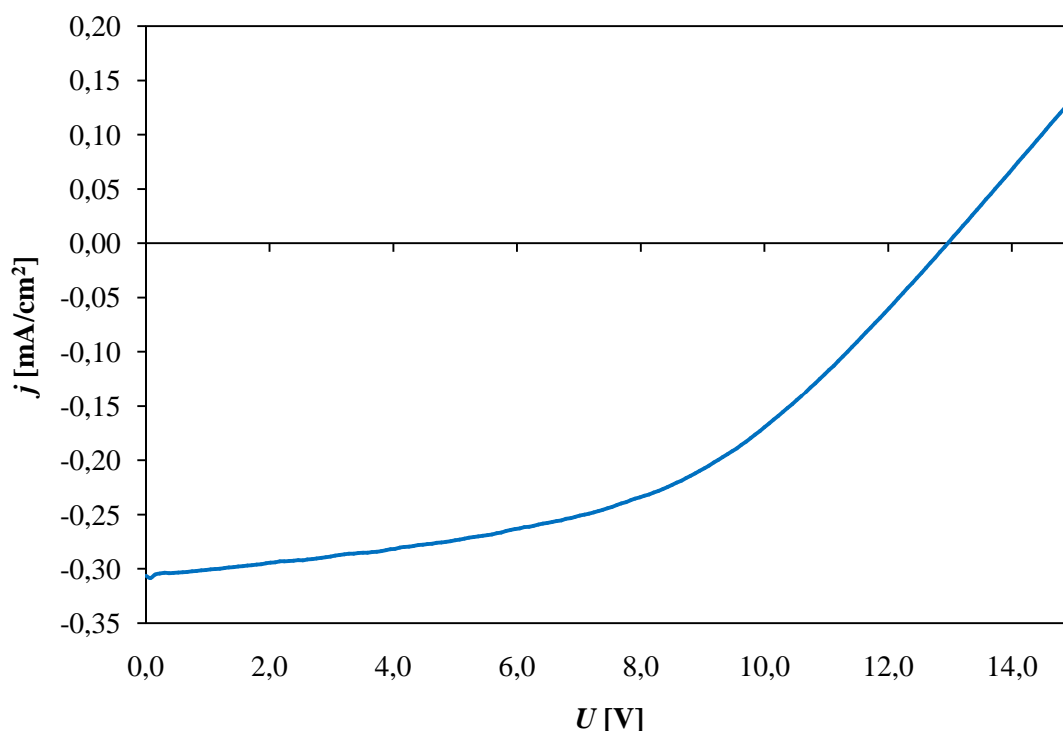
Tab. 1 Parametry elektrod referenčního článku a jejich průměrná hodnota.

	plocha [cm <sup>2</sup> ]	$j_{sc}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
1	0,045	$8,15 \cdot 10^{-3}$	857,73	52,54	3,67
2	0,045	$8,12 \cdot 10^{-3}$	848,86	53,57	3,69
3	0,045	$7,90 \cdot 10^{-3}$	826,40	52,88	3,45
4	0,045	$7,34 \cdot 10^{-3}$	841,30	53,40	3,30
5	0,045	$7,05 \cdot 10^{-3}$	839,42	54,55	3,23
6	0,045	$6,85 \cdot 10^{-3}$	817,35	53,56	3,00
<b>průměr</b>	0,045	$(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(838 \pm 15)$	$(53,4 \pm 0,7)$	$(3,39 \pm 0,27)$

Naměřené parametry referenčního článku ukazují ideální hodnoty, kterých by mohl dosáhnout flexibilní tištěný článek. S těmito hodnotami jsou pak porovnávány hodnoty parametrů připravených experimentálních článků a lze sledovat vliv provedených úprav v přípravě.

Pro další srovnání byla změřena také charakteristika modulu OPV Infinity. Tento modul byl připraven skupinou prof. Krebse a zdarma poskytován zájemcům v rámci propagace výzkumu organické fotovoltaiky. Tyto moduly byly plně připraveny procesem „z role na roli“ pomocí tiskových a ovrstvovacích technik [56]. Jedná se tedy o zařízení plně kompatibilní s velkoobjemovou výrobou. Je to také jeden ze základních kamenů, na nichž stojí start-up společnost Infinity PV, která nabízí komerční organickou fotovoltaiku. Modul byl vybrán pro srovnání jako přední zástupce současně dostupných velkoobjemově připravených organických solárních článků.

Modul tvoří 16 sériově propojených solárních článků o aktivní ploše 0,2×8 cm. Celková aktivní plocha modulu je 25,6 cm<sup>2</sup>. Výsledky měření ukazuje Obr. 22 a Tab. 2.



Obr. 22 Volt-ampérová charakteristika solárního modulu OPV Infinity.

Tab. 2 Parametry solárního modulu OPV Infinity.

	plocha [cm <sup>2</sup> ]	$j_{sc}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
<b>OPV Infinity</b>	25,6	$0,31 \cdot 10^{-3}$	12962,75	47,67	1,89

Z grafu i z v tabulce uvedených hodnot je patrné, že modul má ve srovnání s jednoduchým solárním článkem výrazně vyšší hodnotu napětí naprázdno ( $U_{oc}$ ), na obrázku ji reprezentuje průsečík s vodorovnou osou. To je díky sériovému propojení jednotlivých článků v modulu. Naopak hodnota proudové hustoty je výrazně nižší, to může být projevem nehomogenit ve vrstvách tvořících jednotlivé OSC. Takové následky se výrazněji projevují s rostoucí aktivní plochou článku. Je však potřeba brát v potaz velkou aktivní plochu modulu, na níž je generovaný proud vztahován, hodnota proudu je sama o sobě vyšší.

Naměřené výsledky se výsledky publikovanými autory [56] úplně neshodují. Výsledky provedeného měření ukazují nižší hodnoty hustoty proudu nakrátko ( $j_{sc}$ ) a faktoru plnění ( $FF$ ). To může být způsobeno částečnou degradací materiálů v zařízení, neboť solární modul je minimálně tři roky starý.

## 4.2 Optimalizace sítotisku PEDOT:PSS pro transparentní elektrodu

Pro přípravu transparentní elektrody byl k dispozici vysoce vodivý typ materiálu PEDOT:PSS. Úspěšné použití tohoto materiálu k přípravě transparentních elektrod bylo několikrát doloženo.

Vzhledem k velké viskozitě tiskového inkoustu byl jako nejvhodnější metoda vybrán sítotisk. Optimalizace tisku zahrnovala několik kroků. Od vhodného nastavení tiskárny, přes úpravu inkoustu a substrátu. Kvalita tisku byla kontrolována zejména vizuálním ohodnocením pod optickým mikroskopem, profilometrickou charakterizací drsnosti povrchu a u finálních vrstev také orientačním měřením vodivosti.

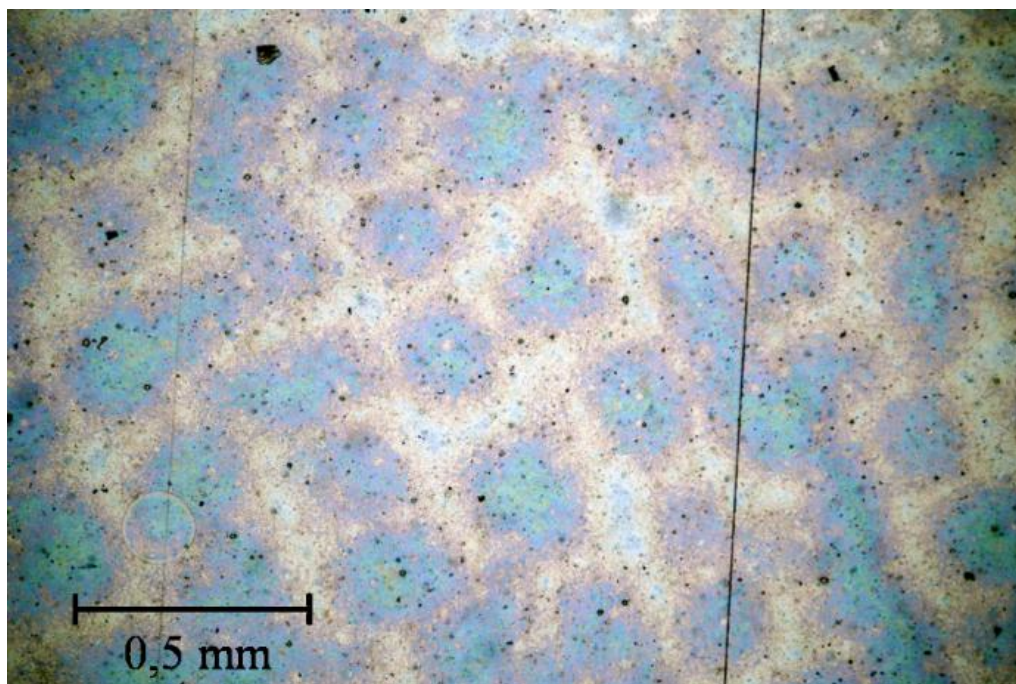
### 4.2.1 Zkoumání vlivu nastavení parametrů tiskárny

Jak je uvedeno výše, jsou nastavitelnými parametry tiskárny: přítlak rakle, úhel rakle vzhledem k sítu, rychlost pohybu rakle, výška odtrhu a hustota síta. Vzhledem k velkému množství parametrů a jejich možných nastavení byly experimenty prováděny tak, aby byly časově nenáročné a aby bylo možno ihned zhodnotit vliv provedených změn.

Tisk byl prováděn na PET fólii důkladně očištěnou IPA, následně byl potisknutý vzorek umístěn na 10 min na topnou desku vyhřátou na 100 °C. Vypečené vrstvy byly zhodnoceny pod optickým mikroskopem.

Na základě pozorování bylo rozhodnuto, že nejvhodnější je síto s hustotou 140 vláken na cm a že další parametry nemají, vyjma extrémních hodnot, na kvalitu vrstvy velký vliv. Ukázalo se také, že je nutná úprava inkoustu, případně substrátu, neboť připravené vrstvy nebyly ani zdaleka homogenní. Vrstvy nebyly kompaktní, na substrátu zůstávala nepokrytá místa, pravděpodobně otisk síta (*Obr. 23*). Barevné skvrny na obrázku jsou místa potisknutá PEDOT:PSS, světlé oblasti mezi nimi odpovídají mezerám, které jsou nežádoucí. Pro správnou funkci transparentní elektrody a zajištění vodivého propojení všech míst aktivní plochy je nutné, aby připravená vrstva pokrývala celou plochu. Proto byly provedeny další experimenty s cílem zajistit tisk souvislé vrstvy.





*Obr. 23 Mikrofotografie vrstvy PEDOT:PSS vytištěné sítotiskem s patrným vzorem sít, 10x zvětšení.*

#### **4.2.2 Zkoumání vlivu aditiv a úpravy povrchových vlastností substrátu**

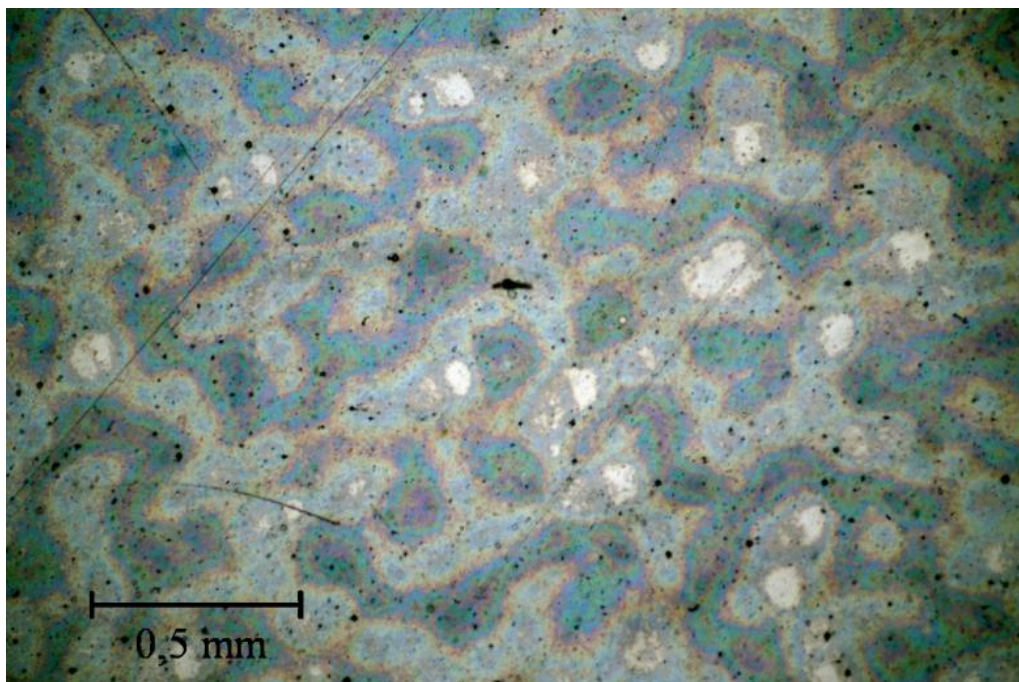
Protože se připravené vrstvy neslévaly, byly provedeny pokusy s úpravou inkoustu i povrchu substrátu. Úprava povrchu substrátu spočívala v jeho ošetření detergentem. Úprava inkoustu byla testována dvojí. První byla přidavek tenzidu za účelem zvýšení smáčení povrchu substrátu. Druhá spočívala v přidavku rozpouštědla s vyšším bodem varu za účelem prodloužení doby, po kterou se deponovaný materiál rozlévá po povrchu. Tento přídavek rozpouštědla však neměl žádný účinek na kvalitu vrstvy.

Tisk byl prováděn na PET fólii důkladně očištěnou IPA, následně byl potisknutý vzorek umístěn na 10 min na topnou desku vyhřátou na 100 °C. Vypečené vrstvy byly zhodnoceny pod optickým mikroskopem.

Pro úpravu povrchových vlastností substrátu byl použit Noedisher a Jar. Očištěné plastové substráty byly ponechány 10 min v ultrazvuku v přibližně 2% roztoku detergentu.

Pozorování ukázalo lehký vliv použití detergentu, materiál se z izolovaných ostrůvků rozléval, ve vrstvách však i nadále zůstávala nepokrytá místa a tloušťka vrstvy byla v různých místech velmi rozdílná (*Obr. 24*). Tmavší oblasti na fotografii odpovídají místům potisknutým silnou vrstvou PEDOT:PSS, světlejší oblasti okolo jsou místa pokrytá vrstvou o menší tloušťce a bílá místa ukazují, kam vrstva vůbec nezasahuje. Tento stav je již blíže žádoucím pokrytí celé plochy, ale nepotisknutá místa pokrývají stále příliš velkou část plochy.

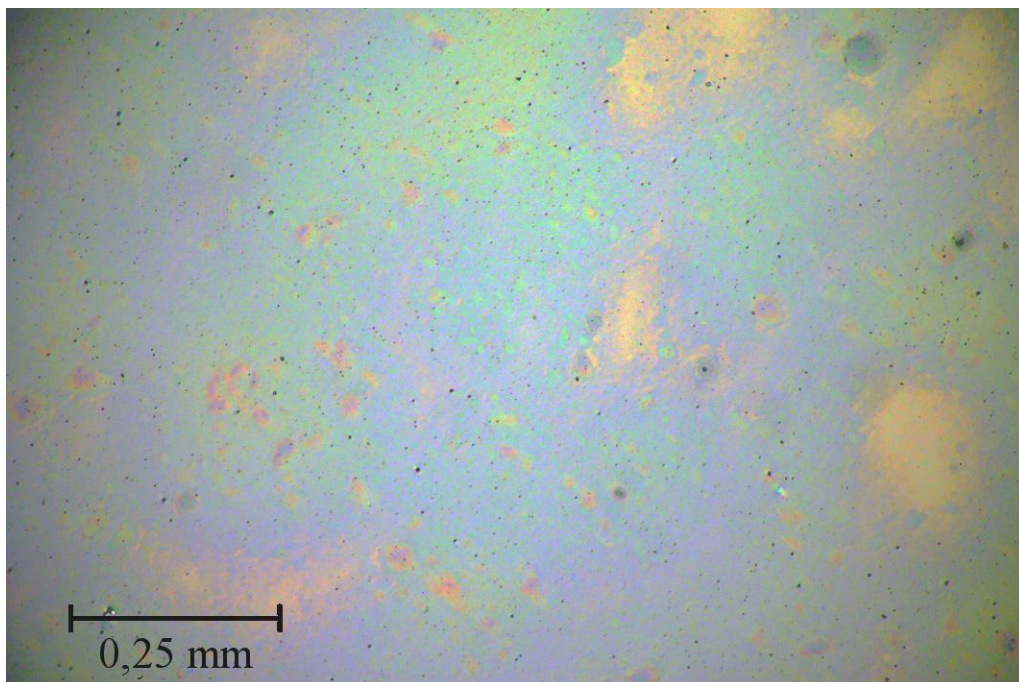




*Obr. 24 Mikrofotografie vrstvy PEDOT:PSS vytištěné sítotiskem na substrát ošetřený Jarem, 10x zvětšení.*

Jako tenzid pro úpravu smáčivosti byl zvolen Tween 20 (polyoxyethylen-20-sorbitan monolaurát), jedná se o neionogenní tenzid. Pro experimenty byly připraveny směsi o koncentraci Tweenu 0,1, 0,05 a 0,01 %. Vrstvy byly opět tištěny na PET fólii, následně umístěny na 10 min na topnou desku vyhřátou na 100 °C a zhodnoceny pod mikroskopem.

Díky přidavku tenzidu se podařilo vytisknout vrstvu s malým počtem děr a vysokou uniformitou, co se týče tloušťky (*Obr. 25*). Na obrázku je vidět detail některých nepotisknutých míst ve vrstvě, tmavší místa ukazují oblasti s nižší tloušťkou vrstvy, která ohraničují nepotisknuté plochy. Pro fotografii bylo vybráno místo, kde byly nejlépe vidět nepotisknuté oblasti. Zbytek vrstvy měl takových oblastí výrazně méně. Na základě stejného nebo velmi podobného zbarvení bylo také usouzeno, že tloušťka byla do velké míry homogenní v průběhu celé vytisknuté vrstvy.



Obr. 25 Mikrofotografie vrstvy PEDOT:PSS s 0,05% přídavkem Tween 20 vytištěné síťotiskem, 20x zvětšení.

Vrstvy byly vytištěny také na skleněný substrát s ITO elektrodami a bylo provedeno orientační měření odporu. Odpor byl měřen pomocí multimetru mezi jednou z elektrod a několika místy ve vrstvě. Průměrný naměřený odpor byl  $(1,2 \pm 0,4)$  k $\Omega$ . Tato hodnota byla vyšší, než bylo očekáváno, výrobce uvádí odpor  $<400 \Omega$ . Přesto bylo rozhodnuto připravit pokusné solární články s takto vytištěnou vrstvou PEDOT:PSS a změřit parametry jejich účinnosti.

Solární články byly připraveny na skleněném substrátu s ITO elektrodami, na něj byla vytištěna vrstva PEDOT:PSS, metodou rotačního lití deponována aktivní vrstva a následně vakuově napařena hliníková elektroda. Připraven byl také referenční článek bez vrstvy PEDOT:PSS. Měření volt-ampérových charakteristik bylo prováděno s článkem překrytým maskou s otvorem o ploše  $0,7 \text{ cm}^2$  a tato plocha byla použita při výpočtech jako aktivní plocha článku. Toto opatření mělo zpřesnit měření, neboť vrstva PEDOT:PSS byla vytištěna i v místech, do kterých nezasahovaly ITO elektrody, a plnila zde funkci elektrody. Článek pak byl měřen jako celek. Výsledky měření ukazuje Tab. 3.

Připravené pokusné články byly prakticky nefunkční. Měly velmi nízké hodnoty napětí naprázdno ( $U_{OC}$ ) a také faktoru plnění, což znamenalo účinnost přeměny energie 0,01 %, v případě takové hodnoty nelze solární článek považovat za funkční. Srovnání s připraveným referenčním článkem ukazuje, že problémem byla skutečně vrstva PEDOT:PSS. Ačkoli parametry referenčního článku nedosahují hodnot obvykle dosahovaných s použitými materiály, ale jsou dostatečně vysoké, aby bylo možné připravený článek považovat za funkční a vhodný k srovnávání. Velmi malá účinnost pokusných článků je pravděpodobně způsobena velkým odporem vrstvy PEDOT:PSS.

Tab. 3 Parametry referenčního článku a pokusných článků s tištěnou vrstvou PEDOT:PSS s  $\approx 0,05\%$  přídavkem Tween 20.

	plocha [ $\text{cm}^2$ ]	$j_{sc}$ [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$U_{OC}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
ref	0,7	$1,78 \cdot 10^{-3}$	585,57	49,87	0,52
1	0,7	$1,17 \cdot 10^{-3}$	32,56	23,86	0,01
2	0,7	$1,24 \cdot 10^{-3}$	28,50	24,76	0,01

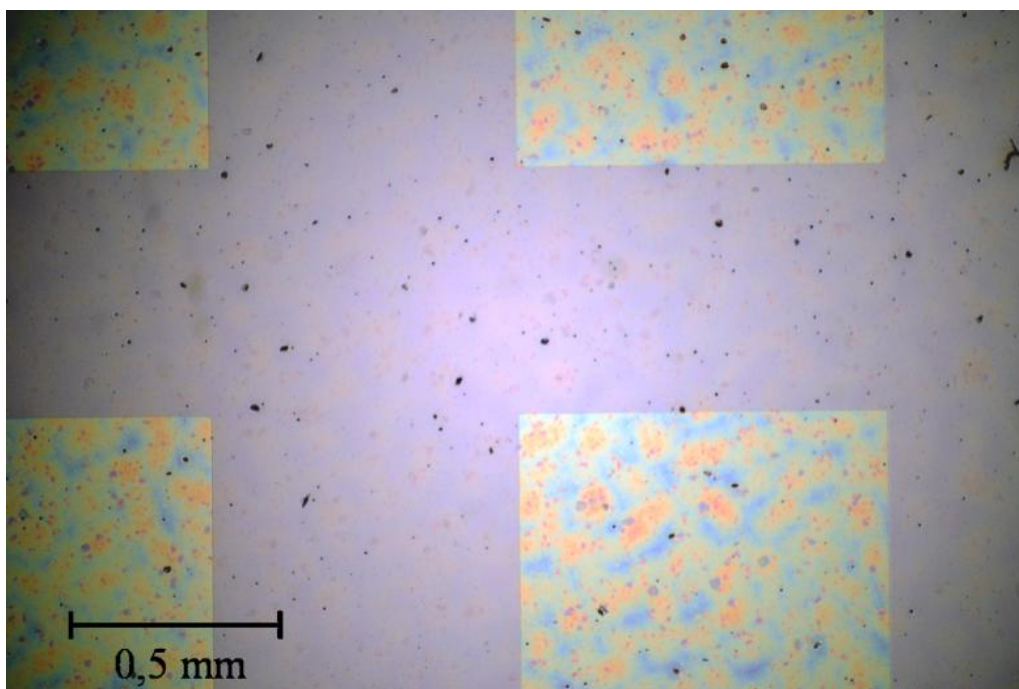
### 4.2.3 Úprava viskozity pomocí mechanického namáhání

Další možností, jak zajistit celistvost a vyšší homogenitu připravených vrstev, bylo studováno možné snížení viskozity tiskového inkoustu pomocí míchání. Inkoust byl míchán po dobu 2 hodin při 2000 RPM. Co se týče ohodnocení změn viskozity, nebyla provedena žádná měření, ale už při manipulaci s inkoustem bylo jasně patrné snížení viskozity.

Tisk byl prováděn stejně jako v předchozích experimentech. Podařilo se dosáhnout celistvé vrstvy bez jakýchkoli děr a nepotisknutých míst. Vrstvy byly proto natištěny také na skleněný substrát i ITO elektrodami. Obr. 26 ukazuje mikrofotografii vrstvy PEDOT:PSS vytištěné na skleněný substrát. Jednotlivě světle fialová plocha je sklo potisknuté PEDOT:PSS, oblasti s barevnými skvrnami jsou ITO elektrody potisknuté PEDOT:PSS. Na zaznamenané oblasti, ani jinde ve vytisknuté vrstvě nebyla pozorována nepotisknutá místa. Barevné rozdíly, které jsou viditelné v oblastech ITO elektrod, ukazují na drobné rozdíly v tloušťce vrstvy.

Dále bylo provedeno orientační měření odporu. Měření probíhalo stejně, jak je popsáno v předchozí kapitole. Průměrný naměřený odpor byl  $(342 \pm 25) \Omega$ . Takový výsledek lépe odpovídá údajům výrobce, i nárokům na funkčnost zařízení.

U takto vytištěných vrstev bylo dále provedeno profilometrické stanovení drsnosti povrchu a tloušťky vrstvy. Tloušťka byla stanovena na  $(194 \pm 13) \text{ nm}$  a drsnost na  $(20 \pm 7) \text{ nm}$ . Tloušťka vrstvy je optimální pro zajištění vodivosti a zároveň zachování dostatečné propustnosti světla. Drsnost povrchu je přibližně 10 % tloušťky vrstvy, což je v akceptovatelném rozsahu.

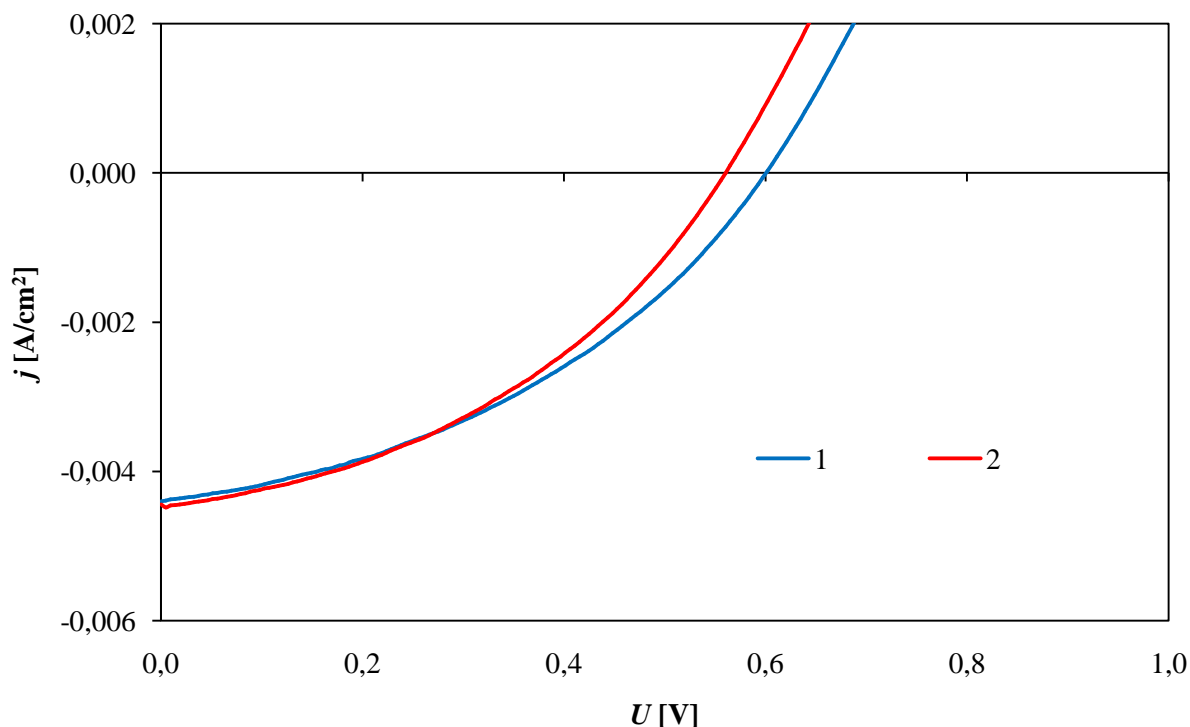


Obr. 26 Mikrofotografie vrstvy PEDOT:PSS míchaného 2 h při 2000 otáčkách za minutu vytištěné sítotiskem na skleněný substrát s ITO elektrodami, 10x zvětšení.

S použitím takto vytištěných vrstev byly připraveny pokusné solární články se strukturou sklo|ITO|PEDOT:PSS|PCDTBT:PCBM|Al. U článků byly změřeny volt-ampérové charakteristiky a stanoveny jejich parametry. Při měření byla opět použita maska s otvorem o ploše  $0,7 \text{ cm}^2$ . Měření zachycuje Obr. 27 a Tab. 4. Průběh volt-ampérových charakteristik obou připravených solárních článků je obdobný, což ukazuje dobrou reprodukovatelnost postupu přípravy. Drobný rozdíl je patrný v napětí naprázdno ( $U_{OC}$ ) na obrázku reprezentovaném průsečíkem s vodorovnou osou. Parametry článků nedosáhly hodnot obvyklých pro použité materiály aktivní vrstvy, to je způsobeno negativním vlivem přidané vrstvy PEDOT:PSS, i přes to však byly připravené solární články funkční. Kdyby se



podařilo zachovat účinnost <1 % i ve velkoplošných strukturách, dalo by se hovořit o úspěchu. Pro srovnání, modul OPV Infinity měl účinnost  $\approx 1,9$  %.



Obr. 27 Volt-ampérová charakteristika článků s vrstvou PEDOT:PSS míchaného 2 h při 2000 otáčkách za minutu.

Tab. 4 Parametry článků s vrstvou PEDOT:PSS míchaného 2 h při 2000 otáčkách z minutu.

	plocha [cm <sup>2</sup> ]	$j_{sc}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
1	0,7	$4,40 \cdot 10^{-3}$	599,56	39,75	1,05
2	0,7	$4,48 \cdot 10^{-3}$	559,49	40,36	1,01

Srovnání s referenčním článkem (viz 4.1) ukazuje snížení ve všech parametrech. To je způsobeno jak absencí vrstvy pro transport děr, která zlepšuje extrakci náboje, tak zvýšením odporu v důsledku přidání vrstvy vysokovodivého PEDOT:PSS. Tato snížení však nejsou tak velká, aby převážila výhody získané možností přípravy článků bez využití ITO.

#### 4.2.4 Konečná optimalizace tisku

Všechna měření ukázala, že intenzivní míchání je vhodným způsobem úpravy tiskového inkoustu. Bylo rozhodnuto, že inkoust pro tisk bude ponechán na míchačce po celou dobu skladování, aby bylo dosaženo co nejlepšího rozmíchání. Pro další experimenty byl tedy používán tisk rozmíchaného PEDOT:PSS přes síto se 140 vláken na cm. Aditiva nebyla nadále používána, protože optimalizace mícháním se zdála dostatečnou a přidávání dalšího kroku by vedlo k větší složitosti výrobního procesu, což je při snaze o kompatibilitu s velkoobjemovou produkcí nežádoucí.

### 4.3 Optimalizace inkoustového tisku PEDOT:PSS pro HTL

Jako metoda pro tisk vrstvy pro transport děr byl zvolen inkoustový tisk. To přinášelo výhodu v podobě možnosti použití inkoustu Clevios™ P VP AI 4083, který je pro inkoustový tisk optimalizovaný. Nebylo tedy nutné inkoust upravovat. Problematický a vyžadující optimalizaci byl soutisk obou vrstev PEDOT:PSS.

Tisk byl prováděn 10 pl tiskovou hlavou na PET substrát s vytištěnou vrstvou vysokovodivého PEDOT:PSS ponechaného na 10 min na topné desce vyhřáté na 90 °C. Ohodnocení vrstvy proběhlo ihned po vytištění s pomocí mikrokamery, která je součástí tiskárny. Vytištěné vrstvy byly následně umístěny na topnou desku vyhřátou na 90 °C. Testovány byly změny nastavení parametrů tisku, rozestupu kapek a budicí napětí na tryskách, s cílem vytvořit kompaktní a homogenní vrstvu.

Pouhým nastavením tiskárny se tohoto výsledku nepodařilo dosáhnout, povrchové vlastnosti tiskového inkoustu na potiskované vrstvě nebyly optimální a nedocházelo ke slévání jednotlivých linií, nebo při nastavení menšího rozestupu kapek k přetiskování sousedních linií a vytvoření velmi vlnité vrstvy.

Jako nejjednodušší možnost úpravy povrchových vlastností bylo zvoleno potiskování vlhké vrstvy. Tisk byl tedy prováděn přímo na čerstvě vytištěnou vrstvu vysoce vodivého PEDOT:PSS bez jeho vypečení na topné desce.

Tento přístup se ukázal jako dostatečný. Po optimalizaci nastavení tiskárny byly tištěné vrstvy kompaktní a homogenní. Optimální nastavení bylo rozestup kapek 25  $\mu\text{m}$  a budicí napětí 21 mV.

U vybraných vrstev bylo provedeno profilometrické stanovení drsnosti povrchu. Průměrná naměřená hodnota drsnosti byla  $(16 \pm 4)$  nm. Drsnost je nižší, než u samotné transparentní elektrody, došlo tedy k částečnému vyhlazení.

Cíle optimalizace, kompaktní a homogenní vrstvy, tedy bylo dosaženo a to pomocí tisku na vlhkou vrstvu PEDOT:PSS pro transparentní elektrodu.

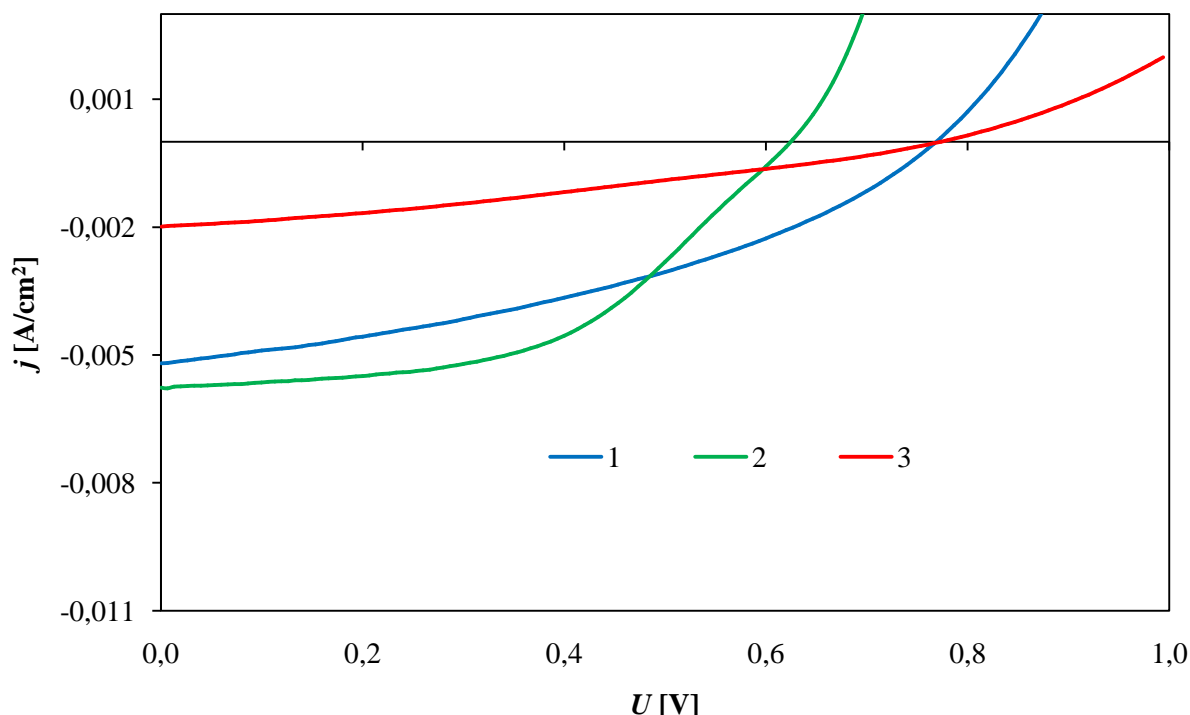
## 4.4 Testování materiálu pro elektronově transportní vrstvu

V rámci této práce byly také testovány materiály pro elektronově transportní vrstvy (ETL). Zakomponování ETL do struktury článku má pozitivní vliv zejména na proud, který je článek schopen dodávat, a to hlavně díky zlepšenému transportu elektronů ke katodě. Jako materiály pro přípravu ETL jsou nejčastěji používány disperze nanočástic oxidů kovů jako  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{ZnO}$ . V této práci byl testován právě materiál  $\text{ZnO}$ .

### 4.4.1 ZnO Infinity PV

Prvním testovaným materiálem pro přípravu vrstvy pro transport elektronů byla disperze nanočástic  $\text{ZnO}$  dodaná firmou Infinity PV. Jednalo se o disperzi nanočástic v methanolu. Materiál byl testován použitím v solárním článku. Vrstva  $\text{ZnO}$  byla deponována metodou rotačního lití na aktivní vrstvu. Jako substrát bylo použito sklo s ITO elektrodami. V článcích byla použita vrstva pro transport děr PEDOT:PSS deponovaná metodou rotačního lití. Výsledná struktura článků byla sklo|ITO|PEDOT:PSS|PCDTBT:PCBM|ZnO|Al. U připravených solárních článků byly následně změřeny volt-ampérové charakteristiky a vyhodnoceny jejich parametry. Byly připraveny dvě série solárních článků s odstupem 14 dnů. V první sérii byly funkční dva články, označené jako 1 a 2, zbylé dva články série byly nefunkční. V druhé sérii byl funkční pouze jeden článek, označený jako 3, zbylé dva články byly nefunkční.

Výsledky měření obou sérií jsou shrnuty společně na *Obr. 28* a v *Tab. 5*. Pro větší přehlednost je v tabulce zaznamenáno statistické vyhodnocení parametrů jednotlivých elektrod pro každý článek. Graf ukazuje volt-ampérové charakteristiky vybraných elektrod jednotlivých článků. Je patrné, že články první série (označené 1 a 2) mají vysoké hodnoty proudu nakrátko (průsečík se svislou osou), ukazuje se rozdíl v hodnotách napětí naprázdno (průsečík s vodorovnou osou), v případě článku označeného 1 je tato hodnota srovnatelná s referenčním článkem (viz 4.1). U článku z druhé série připravené o 14 dní později, označený jako 3, je patrný výrazný pokles hodnoty proudu nakrátko. Také tvar volt-ampérové charakteristiky se blíží přímce, což ukazuje na velmi nízký faktor plnění (*FF*). Hodnota napětí naprázdno je však srovnatelná s články z první série.



Obr. 28 Volt-ampérové charakteristiky vybraných elektrod článků s ZnO ETL.

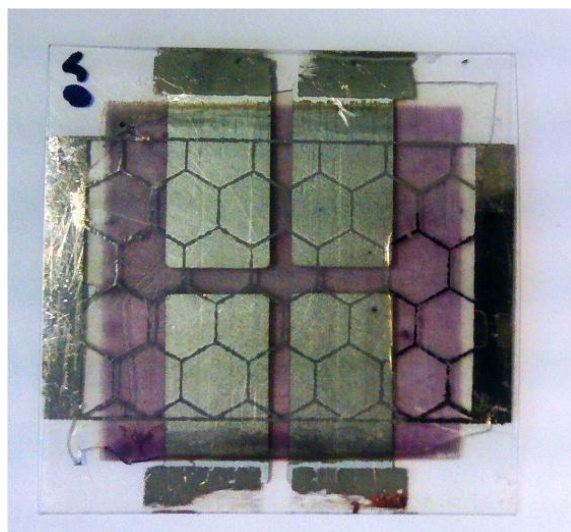
Tab. 5 Průměrné parametry funkčních elektrod článků s ZnO ETL.

	plocha [cm <sup>2</sup> ]	$j_{sc}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
1	0,045	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(772 \pm 6)$	$(38 \pm 3)$	$(1,1 \pm 0,4)$
2	0,045	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(613 \pm 9)$	$(50,5 \pm 0,7)$	$(1,59 \pm 0,16)$
3	0,045	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(708 \pm 49)$	$(26 \pm 3)$	$(0,31 \pm 0,16)$

Ačkoli první série připravených solárních článků měla dobrá výsledky více méně ve všech parametrech, u druhé série došlo k výraznému snížení hodnoty proudu nakrátko. Tyto výsledky byly potvrzeny i další sérií připravených solárních článků, výsledky jejího měření zde již nejsou uvedeny. Toto snížení je nejspíš způsobeno agregací částic v disperzi. Byla pozorována tvorba zákalu v zásobním roztoku. Zákal se nepodařilo odstranit ani postupy doporučenými výrobcem. Proto bylo od použití tohoto materiálu upuštěno.

#### 4.5 Příprava a měření velkoplošného tištěného článku

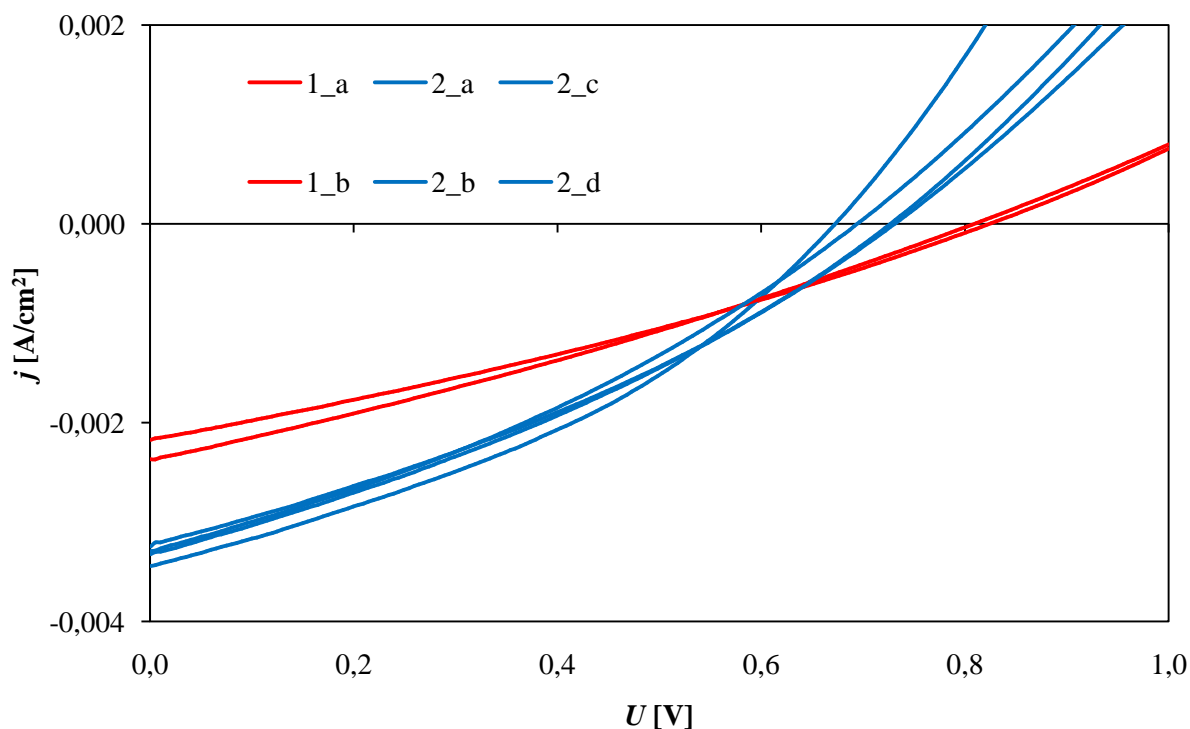
Na závěr byla připravena série tištěných velkoplošných flexibilních organických solárních článků. Cílem bylo zhodnotit provedené optimalizace přípravy a jejich vliv na kvalitu připraveného zařízení. Články měly následující strukturu PET|Ag|PEDOT:PSS|PEDOT:PSS|PCDTBT:PCBM|Al. Na PET fólii byla inkoustovým tiskem vytištěna stříbrná mřížka a na ni sítotiskem nanесena vrstva vysoce vodivého PEDOT:PSS, spolu tvořili transparentní elektrodu. Děrově transportní vrstva PEDOT:PSS byla deponována inkoustovým tiskem. Tisk byl prováděn za laboratorních podmínek. Následně byly vzorky přeneseny do rukávového boxu s dusíkovou atmosférou. Zde byla metodou rotačního lití nanесena aktivní vrstva a vakuově napařena hliníková elektroda. Enkapsulace byla provedena pomocí UV vytvrzované pryskyřice a PET fólie. Rozměry substrátu byly 5×5 cm. Připravený vzorek ukazuje Obr. 29. Šestiúhelníková síť viditelná na obrázku je stříbrná sběrná mřížka, která spolu s natisknutou vrstvou PEDOT:PSS tvoří transparentní anodu. Intenzivní fialové zabarvení je způsobeno aktivní vrstvou. Kovově lesklé šedé obdélníky jsou pak napařené hliníkové katody.



*Obr. 29 Jeden z připravených tištěných velkoplošných článků.*

Celkem byly připraveny 4 vzorky, dva s aktivní vrstvou deponovanou statickým a dva s aktivní vrstvou deponovanou dynamickým rotačním litím. U všech čtyř vzorků byly změřeny volt-ampérové charakteristiky. Ze čtyř připravených článků byly dva s aktivní vrstvou deponovanou dynamickým rotačním litím nefunkční. To bylo způsobeno malou tloušťkou aktivní vrstvy, takže ve člancích vůbec nedocházelo ke generaci proudu. Výsledky měření ukazuje *Obr. 30* a *Tab. 6*.

Graf ukazuje průběh volt-ampérových charakteristik jednotlivých funkčních elektrod připravených solárních článků. Pro větší přehlednost jsou elektrody jednoho článku vždy zobrazeny stejnou barvou. Průběh volt-ampérových charakteristik elektrod stejného článku je obdobný, což svědčí o dobré homogenitě jednotlivých vrstev tvořících strukturu solárního článku. To je důkazem, že optimalizace metod přípravy byla úspěšná. Protože se však ukázaly jisté rozdíly mezi jednotlivými elektrodami, byly parametry v tabulce vyhodnoceny také statisticky.



Obr. 30 Volt-ampérové charakteristiky funkčních elektrod dvou připravených velkoplošných solárních článků.

Tab. 6 Parametry funkčních elektrod velkoplošných článků průměrné hodnoty pro jednotlivé články.

	plocha [cm <sup>2</sup> ]	$j_{sc}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
<b>1_a</b>	2,3	$2,17 \cdot 10^{-3}$	823,14	29,82	0,53
<b>1_b</b>	2,3	$2,38 \cdot 10^{-3}$	808,19	28,79	0,55
<b>průměr 1</b>	2,3	$(2,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(816 \pm 11)$	$(29,3 \pm 0,7)$	$(0,544 \pm 0,01)$
<b>2_a</b>	2,3	$3,23 \cdot 10^{-3}$	725,56	32,41	0,76
<b>2_b</b>	2,3	$3,33 \cdot 10^{-3}$	729,83	31,80	0,77
<b>2_c</b>	2,3	$3,45 \cdot 10^{-3}$	671,67	35,87	0,83
<b>2_d</b>	2,3	$3,30 \cdot 10^{-3}$	693,26	32,35	0,74
<b>průměr 2</b>	2,3	$(3,326 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$	$(705 \pm 28)$	$(33,1 \pm 1,9)$	$(0,776 \pm 0,04)$

Připravené solární články dosáhly velmi dobrých výsledků. Ačkoli účinnost přeměny energie necelé jedno procento nedosahuje požadované hodnoty, pro srovnání – účinnost v referenčním článku byla  $>3\%$ , jde rozhodně o krok správným směrem. Hodnoty  $U_{oc}$  se blíží hodnotám v referenčním článku. Výrazné ztráty jsou zejména v proudu na krátko, respektive v proudové hustotě ( $j_{sc}$ ). To může být způsobeno větší aktivní plochou připravených článků, kdy se výrazněji projeví nehomogenity a kazy v připravených vrstvách. Lze tedy předpokládat, že s další optimalizací přípravy vrstev se zvýší i účinnost výsledných zařízení.

Při srovnání připraveného článku se solárním modulem OPV Infinity je potřeba brát v potaz, že solární modul je složen z 16 sériově propojených článků. Kdybychom  $U_{oc}$  naměřené na solárním modulu podělili 16, dostali bychom hodnotu přibližně 0,8 V, což je srovnatelné s hodnotou naměřenou na připraveném článku. Na druhou stranu obdobně je potřeba se dívat také na hodnotu hustoty proudu



nakrátko, Neboť v solárním modulu je výrazně delší cesta náboje organickým materiálem a zvyšuje se tak šance proudových ztrát.

Důležité je, že se podařilo připravit organický solární článek, z větší části tiskovými technikami, který je flexibilní a neobsahuje ve své struktuře nedostatkové prvky jako indium.

Dalším krokem, který však překračuje rozsah této práce je optimalizace tisku aktivní vrstvy a tisk zadní hliníkové elektrody. Pokusy také ukázaly, že použití epoxidové pryskyřice pro enkapsulaci není vhodné pro flexibilní články, neboť již po několika desítkách ohybů nevydrží namáhání a dojde k poškození zařízení.

## 5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit velkoplošný flexibilní organický solární článek metodami kompatibilními s velkoobjemovou průmyslovou produkcí. V rámci dosažení tohoto cíle byla provedena literární rešerše zkoumající současný stav výzkumu v oblasti přípravy velkoplošných zařízení organické elektroniky a převodu této přípravy do velkoobjemového měřítka.

V teoretické části práce byla stručně shrnuta historie výzkumu organických solárních článků, základní principy jejich funkce a popsána struktura a důležité prvky těchto součástek. Následuje provedená rešerše popisující tiskové techniky, které mají potenciální využití při přípravě organické elektroniky a jejich popsání použití spolu se zhodnocením dosažených výsledků. Na závěr teoretické části práce byla provedena rešerše srovnávající laboratorní přístup k přípravě organických solárních článků s přístupem slibujícím možnost středně- nebo velkoobjemové produkce. Zde byly popsány také některé do současnosti provedené experimenty přípravy velkého objemu organických fotovoltaických zařízení ovrstvovacími a tiskovými technikami.

Praktická část práce se zabývala samotnou přípravou solárního článku. Šlo zejména o optimalizaci technik a metod jednotlivých kroků přípravy vícevrstvého organického solárního článku. Nejdříve byly vybrány materiály a metody přípravy jednotlivých vrstev.

Nejprve byl charakterizován solární článek připravený v optimálním prostředí tradičními laboratorními metodami, jako je metoda rotačního lití. Tento článek sloužil pro porovnání výkonnosti připravených článků a pro objektivní zhodnocení vlivu provedených změn. Pro možnost srovnání byl charakterizován také solární modu OPV Infinity, který byl připraven ve velkém objemu týmem prof. Krebse a může sloužit jako příklad současné špičky v oblasti velkoobjemově připravených organických elektronických zařízení.

V rámci snížení nákladů na přípravu jednoho článku bylo rozhodnuto, že transparentní elektrodu článku bude tvořit stříbrná sběrná mřížka a vrstva vysokovodivého typu kopolymeru PEDOT:PSS. Metody zvolené pro přípravu transparentní elektrody byly inkoustový tisk pro stříbrnou mřížku a sítotisk pro vrstvu PEDOT:PSS. Tisk stříbrné mřížky nevyžadoval optimalizaci, naopak tisk vrstvy PEDOT:PSS bylo nutné rozsáhle optimalizovat. Metodu se podařilo optimalizovat a dosáhnout požadované kvality vrstvy. Optimalizace spočívala v dlouhodobém intenzivním míchání tiskového inkoustu. Výsledná připravená vrstva měla tloušťku ( $194 \pm 13$ ) nm a drsnost na ( $20 \pm 7$ ) nm. Byl také orientačně stanoven její odpor, který činil přibližně 350  $\Omega$ .

Dalším optimalizovaným postupem byl tisk vrstvy pro transport děr. Jako materiál pro tuto vrstvu byl zvolen kopolymer PEDOT:PSS, který je pro tuto aplikaci široce využíván. Metodou zvolenou pro depozici této vrstvy byl inkoustový tisk. Problematický byl sůtisk vrstvy pro transport děr a transparentní elektrody. Problém byl vyřešen tiskem HTL na vlhkou vrstvu PEDOT:PSS transparentní elektrody. Takto se podařilo připravit homogenní vrstvu s drsností ( $16 \pm 4$ ) nm.

Na závěr byly tyto optimalizované postupy použity k přípravě série tištěných flexibilních organických solárních článků. Tyto solární články lze hodnotit jako velkoplošné, rozměry článku byly 5×5 cm, každý článek měl čtyři elektrody od aktivní ploše 2,3 cm<sup>2</sup>. Kromě dvou vrstev, aktivní vrstvy deponované metodou rotačního lití a zadní hliníkové elektrody deponované vakuovým napařováním, byl celý článek připravený tiskovými technikami. Zadní elektrodu lze připravit tištěním hliníkové pasty sítotiskem, případně inkoustovým tiskem, aktivní vrstvu lze tisknout inkoustovým tiskem. Optimalizace těchto procesů však překračuje rámec této práce.

Finální organické solární články měly výslednou účinnost přeměny energie přibližně 0,8 %, což je pro články s takto velkou plochou dobrý výsledek. Účinnost přeměny lze ještě zvýšit, toho by se mělo dosáhnout hlavně zvýšením proudu dodávaného článkem, kterého lze dosáhnout přípravou kvalitnějších vrstev.

Na závěr lze shrnout, že se podařilo optimalizovat tiskové techniky pro přípravu transparentní elektrody a vrstvy pro transport děr. Tyto techniky jsou kompatibilní s velkoobjemovou výrobou. Na

základě provedených optimalizací byl připraven velkoplošný flexibilní tištěný organický solární článek s velmi dobrou účinností přeměny energie. Ačkoli je nutná optimalizace přípravy dalších vrstev technikami vhodnými pro průmyslovou výrobu, je výsledek této práce slibným krokem směrem k možnosti velkoobjemové přípravy organických solárních článků.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

OSC	Organický solární článek (organic solar cell)
ITO	Směsný oxid india a cínu $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (indium tin oxide)
P3HT	Poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital (highest occupied molecular orbital)
PCDTBT	poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PCBM	[6,6]-fenyl- $\text{C}_{61}$ -methylester kyseliny máselné
HTL	Díry transportující vrstva (hole transport layer)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-etylendioxythiofen)-poly(styrensulfonát)
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulární orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
$U_{\text{oc}}$	Napětí naprázdno
BHJ	Objemový heteropřechod (bulk heterojunction)
IPA	Isopropyl alkohol
RPM	Otáčky za minutu
$I_{\text{sc}}$	Proud nakrátko
$j_{\text{sc}}$	Hustota proudu nakrátko
$FF$	Faktor plnění
$P_{\text{max}}$	Maximální výkon
$I_{\text{max}}$	Proud při maximálním výkonu
$U_{\text{max}}$	Napětí při maximálním výkonu
$\eta$	Účinnost přeměny energie
$P_0$	Celkový výkon záření dopadajícího na solární článek

## 7 LITERATURA

- 1 BUBE, Richard H. *Photoconductivity of solids*. Wiley, 1960.
- 2 SPANGGAARD, Holger a Frederik C. KREBS. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2004, vol. 83, 2-3, s. 125-146 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024804000923>
- 3 WEINBERGER, B.R., M. AKHTAR a S.C. GAU. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals*. 1982, **4**(3), 187-197. DOI: 10.1016/0379-6779(82)90012-1. ISSN 03796779. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677982900121>
- 4 YUMUSAK, Cigdem a Daniel A. M. EGBE. Organic Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Poly(p-Phenylene-Vinylene) Derivatives. *Solar Cells - New Aspects and Solutions* [online]. InTech, 2011-11-02 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.5772/22306. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-new-aspects-and-solutions/organic-bulk-heterojunction-solar-cells-based-on-poly-p-phenylene-vinylene-derivatives>
- 5 YU, G., K. PAKBAZ a A. J. HEEGER. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Applied Physics Letters*. 1994, **64**(25), 3422-3424. DOI: 10.1063/1.111260. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.111260>
- 6 HEEGER, Alan J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, vol. 40, issue 14, s. 2591-2611. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::aid-anie2591>3.0.co;2-0.
- 7 How do polymer solar cells work. DAM, Henrik Friis a Thue Trofod LARSEN-OLSEN. THE DEPARTMENT OF ENERGY CONVERSION AND STORAGE AT THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK. *Plastic photovoltaics* [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://plasticphotovoltaics.com/lc/lc-polymersolarcells/lc-how.html>
- 8 CHIDICHIMO, G. a L. FILIPPELLI. Organic Solar Cells: Problems and Perspectives. *International Journal of Photoenergy*. 2010, **2010**, 1-11. DOI: 10.1155/2010/123534. ISSN 1110-662x. Dostupné také z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2010/123534/>
- 9 HOPPE, Harald a N. Serdar SARICIFTCI. Polymer Solar Cells. *Photoresponsive Polymers II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, , 1. DOI: 10.1007/12\_2007\_121. ISBN 978-3-540-69452-6. Dostupné také z: [http://link.springer.com/10.1007/12\\_2007\\_121](http://link.springer.com/10.1007/12_2007_121)
- 10 SINGH, Ram Prakash a Omkar Singh KUSHWAHA. Polymer Solar Cells: An Overview. *Macromolecular Symposia*. 2013, **327**(1), 128-149. DOI: 10.1002/masy.201350516. ISBN 10.1002/masy.201350516. ISSN 10221360. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201350516>
- 11 ABDULRAZZAQ, Omar A., Viney SAINI, Shawn BOURDO, Enkeleda DERVISHI a Alexandru S. BIRIS. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. *Particulate Science and Technology*. 2013, **31**(5), 427-442. DOI: 10.1080/02726351.2013.769470. ISSN 0272-6351. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02726351.2013.769470>
- 12 KREBS, Frederik C., Suren A. GEVORGYAN a Jan ALSTRUP. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, **19**(30), 5442-. DOI: 10.1039/b823001c. ISSN 0959-9428. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b823001c>

- 13 OSTROVERKHOVA, Oksana. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*. 2016, **116**(22), 13279-13412. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00127. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00127>
- 14 ETXEBARRIA, Ikerne, Jon AJURIA a Roberto PACIOS. Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. *Organic Electronics*. 2015, (vol. 19), 34-60. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.01.014. ISBN 10.1016/j.orgel.2015.01.014. ISSN 15661199. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119915000154>
- 15 ZHOU, Huaxing, Liqiang YANG a Wei YOU. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*. 2012, **45**(2), 607-632. DOI: 10.1021/ma201648t. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma201648t>
- 16 KUTSAROV, Dimitar I., Edward NEW, Francesco BAUSI, Alina ZOLADEK-LEMANCZYK, Fernando A. CASTRO a S. Ravi P. SILVA. Fabrication of air-stable, large-area, PCDTBT: PC70BM polymer solar cell modules using a custom built slot-die coater. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, **161**, 388-396. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.019. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024816305402>
- 17 JIANG, Xudong, Yunhua XU, Xiaohui WANG, Yang WU, Guitao FENG, Cheng LI, Wei MA a Weiwei LI. Non-fullerene organic solar cells based on diketopyrrolopyrrole polymers as electron donors and ITIC as an electron acceptor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, **19**(11), 8069-8075. DOI: 10.1039/C7CP00494J. ISSN 1463-9076. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP00494J>
- 18 HASKAL, E. I., A. CURIONI, P. F. SEIDLER a W. ANDREONI. Lithium–aluminum contacts for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*. 1997, **71**(9), 1151-1153. DOI: 10.1063/1.119850. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.119850>
- 19 JIANG, Xiaoxia, Hao XU, Ligong YANG, Minmin SHI, Mang WANG a Hongzheng CHEN. Effect of CsF interlayer on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, **93**(5), 650-653. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.01.005. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024809000105>
- 20 HE, Zhicai, Chengmei ZHONG, Shijian SU, Miao XU, Hongbin WU a Yong CAO. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*. 2012-8-19, **6**(9), 593-597. DOI: 10.1038/nphoton.2012.190. ISSN 1749-4885. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2012.190>
- 21 SØNDERGAARD, Roar, Markus HÖSEL, Dechan ANGMO, Thue T. LARSEN-OLSEN a Frederik C. KREBS. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*. 2012, **15**(1-2), 36-49. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70019-6. ISSN 13697021. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702112700196>
- 22 KOPOLA, P., T. AERNOUTS, S. GUILLEREZ, H. JIN, M. TUOMIKOSKI, A. MAANINEN a J. HAST. High efficient plastic solar cells fabricated with a high-throughput gravure printing method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010, **94**(10), 1673-1680. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.05.027. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810003211>
- 23 YANG, Junliang, Doojin VAK, Noel CLARK, Jegadesan SUBBIAH, Wallace W.H. WONG, David J. JONES, Scott E. WATKINS a Gerry WILSON. Organic photovoltaic modules fabricated by an industrial gravure printing proofer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

- 2013, **109**, 47-55. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.10.018. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024812004850>
- 24 HÜBLER, Arved, Bystrík TRNOVEC, Tino ZILLGER, et al. Printed Paper Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials*. 2011, **1**(6), 1018-1022. DOI: 10.1002/aenm.201100394. ISSN 16146832. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201100394>
  - 25 GALAGAN, Yulia, Jan-Eric J.M. RUBINGH, Ronn ANDRIESEN, Chia-Chen FAN, Paul W.M. BLOM, Sjoerd C. VEENSTRA a Jan M. KROON. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, **95**(5), 1339-1343. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.08.011. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481000468X>
  - 26 KIM, Junwoo, Navaneethan DURAISAMY, Taik-Min LEE, Inyoung KIM a Kyung-Hyun CHOI. Screen printed silver top electrode for efficient inverted organic solar cells. *Materials Research Bulletin*. 2015, **70**, 412-415. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.04.052. ISSN 00255408. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540815003104>
  - 27 KREBS, Frederik C., Mikkel JØRGENSEN, Kion NORRMAN, et al. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, **93**(4), 422-441. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.001. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808004595>
  - 28 SINGH, Arjun, Shailendra Kumar GUPTA a Ashish GARG. Inverted polymer bulk heterojunction solar cells with ink-jet printed electron transport and active layers. *Organic Electronics*. 2016, (vol. 35), 118-127. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.05.015. ISSN 15661199. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119916302117>
  - 29 SINGH, Arjun, Monica KATIYAR a Ashish GARG. Understanding the formation of PEDOT:PSS films by ink-jet printing for organic solar cell applications. *RSC Adv*. 2015, **5**(96), 78677-78685. DOI: 10.1039/C5RA11032G. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA11032G>
  - 30 JØRGENSEN, Mikkel, Jon E. CARLÉ, Roar R. SØNDERGAARD, et al. The state of organic solar cells—A meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013, **2013**(119), 84–93. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.05.034. ISSN 09270248. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024813002559>
  - 31 CHEN, Jing-De, Chaohua CUI, Yan-Qing LI, Lei ZHOU, Qing-Dong OU, Chi LI, Yongfang LI a Jian-Xin TANG. Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency. *Advanced Materials*. 2015, **27**(6), 1035-1041. DOI: 10.1002/adma.201404535. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201404535>
  - 32 ZUO, Lijian, Shuhua ZHANG, Hanying LI a Hongzheng CHEN. Toward Highly Efficient Large-Area ITO-Free Organic Solar Cells with a Conductance-Gradient Transparent Electrode. *Advanced Materials*. 2015, **27**(43), 6983-6989. DOI: 10.1002/adma.201502827. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201502827>
  - 33 LAN, Liuyuan, Zhiming CHEN, Qin HU, et al. High-Performance Polymer Solar Cells Based on a Wide-Bandgap Polymer Containing Pyrrolo[3,4-f]benzotriazole-5,7-dione with a Power Conversion Efficiency of 8.63%. *Advanced Science*. 2016, **3**(9). DOI: 10.1002/advs.201600032. ISSN 21983844. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/advs.201600032>
  - 34 HE, Zhicai, Feng LIU, Cheng WANG, et al. Simultaneous spin-coating and solvent annealing: manipulating the active layer morphology to a power conversion efficiency of 9.6% in polymer solar cells. *Mater. Horiz.* 2015, **2**(6), 592-597. DOI: 10.1039/C5MH00076A. ISSN 2051-6347. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5MH00076A>

- 35 AYTUN, Taner, Leonel BARREDA, Amparo RUIZ-CARRETERO, Jessica A. LEHRMAN a Samuel I. STUPP. Improving Solar Cell Efficiency through Hydrogen Bonding: A Method for Tuning Active Layer Morphology. *Chemistry of Materials*. 2015, **27**(4), 1201-1209. DOI: 10.1021/cm503915t. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm503915t>
- 36 CHUANG, Hung-Yi, Shih-Wei LIN a Steve Lien-Chung HSU. Efficiency enhancement of P3HT:PC61BM bulk heterojunction solar cells by doping with a small molecule dye. *Thin Solid Films*. 2016, (vol. 603), 317-322. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.062. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609016001619>
- 37 LATTANTE, Sandro. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics*. 2014, **3**(1), 132-164. DOI: 10.3390/electronics3010132. ISSN 2079-9292. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2079-9292/3/1/132/>
- 38 KREBS, Frederik C., Jan FYENBO, David M. TANENBAUM, Suren A. GEVORGYAN, Ronn ANDRIESSEN, Bart VAN REMOORTERE, Yulia GALAGAN a Mikkel JØRGENSEN. The OE-A OPV demonstrator anno domini 2011. *Energy*. 2011, **4**(10), 4116-. DOI: 10.1039/c1ee01891d. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01891d>
- 39 ANDERSEN, Thomas R., Henrik F. DAM, Markus HÖSEL, et al. Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules. *Energy*. 2014, **7**(9), 2925-. DOI: 10.1039/C4EE01223B. ISSN 10.1039/C4EE01223B. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01223B>
- 40 KREBS, Frederik C., Nieves ESPINOSA, Markus HÖSEL, Roar R. SØNDERGAARD a Mikkel JØRGENSEN. 25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks. *Advanced Materials*. 2014, **26**(1), 29-39. DOI: 10.1002/adma.201302031. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201302031>
- 41 ETXEBARRIA, Ikerne, Jon AJURIA a Roberto PACIOS. Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. *Organic Electronics*. 2015, vol. 19, s. 34-60. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.01.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119915000154>
- 42 PCDTBT | Sigma-Aldrich. *Sigma-aldrich* [online]. [cit. 2017-03-08]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/753998?lang=en&ion=CZ>
- 43 WANG, Dong Hwan, Jung Kyu KIM, Jung Hwa SEO, Insun PARK, Byung Hee HONG, Jong Hyeok PARK a Alan J. HEEGER. Transferable Graphene Oxide by Stamping Nanotechnology: Electron-Transport Layer for Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013-03-04, vol. 52, issue 10, s. 2874-2880. DOI: 10.1002/anie.201209999. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201209999>
- 44 WANG, Y. Research progress on a novel conductive polymer-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Journal of Physics: Conference Series*. 2009-03-01, vol. 152, s. 012023-. DOI: 10.1088/1742-6596/152/1/012023. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/152/i=1/a=012023?key=crossref.b97d90cded7f08ad953610a46eb21dc3>
- 45 ALEKSANDROVA, Mariya, Valentin VIDEKOV, Radost IVANOVA, Ajaya K. SINGH a Gautam Sheel THOOL. Highly flexible, conductive and transparent PEDOT: PSS/Au/PEDOT. *Materials Letters*. 2016, (vol. 174), 204-208. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.03.127. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X16304475>
- 46 MAO, Lin, Qi CHEN, Yaowen LI, et al. Flexible silver grid/PEDOT: PSS hybrid electrodes for large area inverted polymer solar cells. *Nano Energy*. 2014, (vol. 10), 259-267. DOI:



- 10.1016/j.nanoen.2014.09.007. ISSN 22112855. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285514200693>
- 47 ITO Substrates for OLEDs (Pixelated Anode). *Ossila – Enabling materials sciences* [online]. c2017 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/oled-ito-substrates>
- 48 NORRMAN, K., A. GHANBARI-SIAHKALI a N. B. LARSEN. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*. 2005, vol. 101, s. 174-. DOI: 10.1039/b408857n. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b408857n>
- 49 All About Flex: Imaging Methods for Etch Resist, Part 1. *I-Connect007* [online]. c2017 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://iconnect007.com/printfn/print.php?cdrID=97275>
- 50 *Pracoviště multimediální podpory FCH* [online]. c2013 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.fch.vut.cz/multimedialnipodpora>
- 51 DAHOU, F.Z., L. CATTIN, J. GARNIER, et al. Influence of anode roughness and buffer layer nature on organic solar cells performance. *Thin Solid Films*. 2010, **518**(21), 6117-6122. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.06.009. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609010008540>
- 52 Bruker: DektakXT - Learn more|Stylus Profiler. *Bruker* [online]. c2017 [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/stylus-profilometers/dektak-xt/learn-more.html>
- 53 NELSON, Jenny. *The physics of solar cells* [online]. River Edge, NJ: Distributed by World Scientific Pub. Co., c2003 [cit. 2017-04-10]. ISBN 18-609-4340-3. Dostupné z: [http://www.worldscientific.com/doi/suppl/10.1142/p276/suppl\\_file/p276\\_chap1.pdf](http://www.worldscientific.com/doi/suppl/10.1142/p276/suppl_file/p276_chap1.pdf)
- 54 DZHAFAROV, Tayyar. Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer. *Solar Cells - Research and Application Perspectives* [online]. InTech, 2013 [cit. 2017-04-10]. DOI: 10.5772/51593. ISBN 978-953-51-1003-3. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-research-and-application-perspectives/silicon-solar-cells-with-nanoporous-silicon-layer>
- 55 GUSAIN, Abhay, Surendra SINGH, A.K. CHAUHAN, et al. Electron density profile at the interfaces of bulk heterojunction solar cells and its implication on the S-kink characteristics. *Chemical Physics Letters*. 2016, **646**, 6-11. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.12.055. ISSN 00092614. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261415009975>
- 56 KREBS, Frederik C., Markus HÖSEL, Michael CORAZZA, et al. Freely available OPV-The fast way to progress. *Energy Technology*. 2013, **1**(7), 378-381. DOI: 10.1002/ente.201300057. ISSN 21944288. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ente.201300057>